[2+2]-CYCLOADDITIONEN UND ALTERNATIVE REAKTIONSWEGE BEI DER SILBER(I)KATALYSIERTEN UMSETZUNG VON α-ARYLVINYLHALOGENIDEN MIT OLEFINEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS BOFINGER
aus Stuttgart

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547608_0025

[2+2]-CYCLOADDITIONEN UND ALTERNATIVE REAKTIONSWEGE BEI DER SILBER(I)KATALYSIERTEN UMSETZUNG VON α-ARYLVINYLHALOGENIDEN MIT OLEFINEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
KLAUS BOFINGER
aus Stuttgart

1983

Tag der mündlichen Prüfung : 23.September 1983

Dekan : Prof.Dr.J.Strähle

1.Berichterstatter : Prof.Dr.M.Hanack

2.Berichterstatter : Prof.Dr.G.Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.M.Hanack angefertigt,dem ich für seine Unterstützung danke .

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
ALLGEMEINER TEIL		
1.	Einleitung	1
1.1	Woodward-Hoffmann-Regeln für (2+2)-Cycloadditionen	1 1
1.2	Cycloadditionen mit Ketenen	3
1.3	Cycloadditionen mit Allenylkationen	5
1.4	Vinylkationen	7
1.5	Cycloadditionen von Vinylkationen	8
1.6	Cycloadditionen solvolytisch erzeugter Vinylkationen	11
1.7	Mechanismus der Cycloaddition von Vinylkationen	14
2.	Aufgabenstellung	17
3.	Darstellung der Arylvinylbromide	18
4.	Solvolyse von Vinylhalogeniden mit Hilfe von Silbersalzen in Gegenwart von Olefinen	20
4.1	Durchführung der Reaktionen	20
4.2	Versuche mit Z-und E-2-Buten	22
4.3	Versuche mit Vinylcyclopropan	27
4.4	Versuche mit Isobuten	34
4.5	Versuche mit 2.3-Dimethyl-2-buten	41
4.6	Versuche mit Norbornen und Norbornadien	48
4.7	Versuche mit Cyclopentadien und Isopren	52
4.8	Versuche mit Furan	54
4.9	Versuche mit Ethylvinylether	56
5.	Konkurrenzexperimente	60
6.	Unabhängige Erzeugung von Zwischenstufen	63
7.	Diskussion	72

8. Zusammenfassung 82

EXPERIMENTELLER TEIL

9. Vorbemerkungen 85

10. Synthesen 87

10.1 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) 87

10.2 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) 89

10.3 1-Anisyl-1-bromethen (35) 91

10.4 Vinylcyclopropan 92

10.5 1-Anisyl-3.3.5.5.6-pentamethylcyclohexen (61) 93

10.6 1-Anisyl-1-(2-Chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b) 98

10.7 7-Anisyl-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-ol(96) 102

11. Cycloadditionsversuche 104

11.1 Durchführung der Reaktionen 104

11.2 Produkte der Cycloadditionsversuche 106

12.1 Solvolyseprodukte von 1-Anisyl-1-(2-chlor-cyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b) 117

12.2 Solvolyseprodukte von 2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-cyclohexyltosylat (91c) 117

12.3 Solvolyse von 7-Anisyl-8-methylbicyclo-(4.2.0)octan-7-ol (96) 118

13 Literaturverzeichnis 120

Abkürzungen:

abs.	absolut
An	Anisyl, p-Methoxyphenyl
Ar	Aryl
But	Butyl
d	Dublett
Et	Ethyl
FID	Flammenionisatiosdetektor
GC	Gaschromatographie,Gaschromatogramm
h	Stunde
IR	Infrarot
m	Multiplett
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie,Massenspektrum
NMR	Kernresonanz
OAc	Acetat
ODNB	3.5-Dinitrobenzoat
Ph	Phenyl
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
TFE	2.2.2-Trifluorethanol
TMS	Tetramethylsilan
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

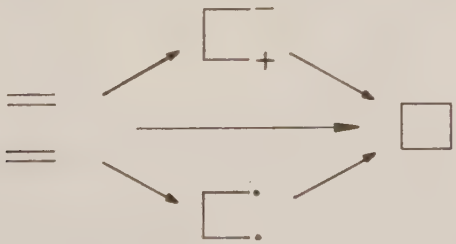
1 Einleitung

(2+2)-Cycloadditionen sind in präparativer und theoretischer Hinsicht gleichermaßen von Interesse[1].
Wesentliche Impulse,vor allem unter mechanistischen Aspekten gingen von den grundlegenden theoretischen Arbeiten von WOODWARD und HOFFMANN[2] aus. Sie formulierten unter Berücksichtigung des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie allgemeine Regeln für pericyclische Reaktionen[3].

1.1 Woodward-Hoffmann-Regeln für (2+2)-Cycloadditionen

Cycloadditionen können einstufig als Mehrzentrenprozesse oder aber mehrstufig über polare[4] oder radikalische[5] Zwischenstufen ablaufen (Schema 1).

Schema 1



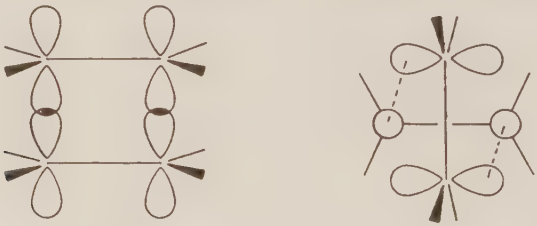
Relevant sind die Woodward-Hoffmann-Regeln für die einstufig oder synchron verlaufenden Reaktionen.Photochemisch induzierte (2+2)-Cycloadditionen sind danach erlaubt,wenn sich beide Reaktanten suprafacial annähern (Abb.1).

Abbildung 1

suprafacial antarafacial

Thermische (2+2)-Prozesse sind dagegen erlaubt,wenn eine der Komponenten suprafacial und die andere antarafacial reagiert. Man spricht hier auch kurz von $(\pi^2_s+\pi^2_s)$-beziehungsweise von $(\pi^2_s+\pi^2_a)$-Prozessen[6].

Abbildung 2



Für synchrone photochemisch induzierte (2+2)-Cycloadditionen und Reversionen nicht oder nur schwach gespannter Olefine gibt es eine Reihe von Beispielen[7,8].Synchron verlaufende thermische (2+2)-Cycloadditionen ungespannter Monoolefine sind dagegen nicht bekannt[9]. Ausschlaggebend dafür ist,daß bei der aus elektronischen Gründen erforderlichen gekreuzten Anordnung der Reaktanten für eine wirksame Orbitalüberlappung im Übergangszustand eine Torsion der Doppelbindung zumindest

der antarafacialen Komponente nötig wird.Darüber hinaus sind auch sterische Probleme durch Wechselwirkungen zwischen den Substituenten der Olefine zu erwarten[10].

Günstigere Voraussetzungen sind bei stark gespannten Olefinen gegeben,besonders,wenn schon im Grundzustand eine Torsion der Doppelbindung vorliegt.Diese Bedingungen erfüllt erfüllt der Bicyclus 1 ; er dimerisiert spontan zu dem Cycloaddukt 2[11].

Cis,trans-1.5-Cyclooctadien dimerisiert ebenfalls bei Raumtemperatur.Die bei einer Synchronreaktion zu erwartende Struktur des Bicycus 3 ist jedoch nicht sicher nachgewiesen[12].

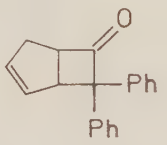
1.2 Cycloadditionen mit Ketenen[13]

Die Reaktion von Ketenen mit Olefinen ist eine der gebräuchlichsten Methoden zur Synthese von Cyclobutanonen [1,14].

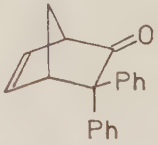
Aufgrund ihrer linearen Struktur und ihres niedrig liegenden π^*CO-Molekülorbitals sind Ketene und heteroanaloge Moleküle[15] wesentlich besser als antarafaciale Komponente in (2+2)-Cycloadditionen geeignet als normale Alkene.Die sterischen Probleme sind wesentlich geringer,und im Übergangszustand

sind zusätzliche bindende Wechselwirkungen des π^*CO-MO mit den π-Orbitalen des Ketenophils möglich[2,16].

Vermutlich aus diesen Gründen verläuft die Reaktion von Ketenen auch mit konjugierten Dienen ausschließlich unter Bildung von Cyclobutanonderivaten, obwohl hier auch die Möglichkeit zur normalerweise begünstigten (2+4)-Addition besteht[17,18]. So reagieren Ketene zum Beispiel mit Cyclopentadien unter Bildung von Bicyclo(3.2.0)hept-2-en-6-on-derivaten 4. Bicyclo(2.2.1)hept-2-en-5-on-derivate 5 entstehen nicht[19].



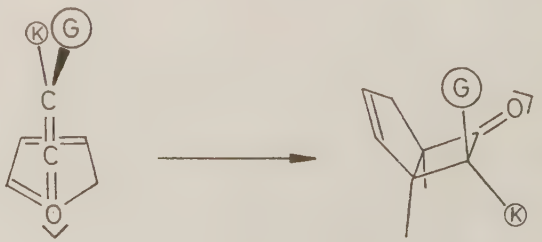
4



5

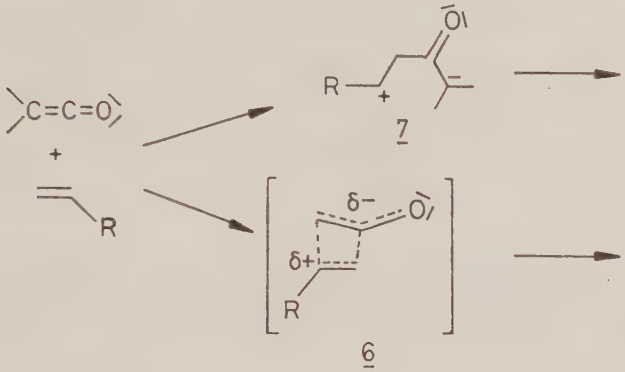
Verschiedene Untersuchungen bestätigen eine hohe Stereospezifität sowohl der Cycloaddition[20,21] als auch der Cycloreversion[22]. Bei Ketenen mit unterschiedlich großen Substituenten findet die Reaktion in der Weise statt, daß der größere der Substituenten im Produkt die endo-Position einnimmt[23]. Abbildung 4 verdeutlicht die am Beispiel der Reaktion eines ungleich substituierten Ketens mit Cyclopentadien[24].

Abbildung 4



Reaktionen mit unsymmetrisch subtituierten Olefinen verlaufen regiospezifisch so,wie dies für eine stufenweise Reaktion über die Zwischenstufe 7 zu erwarten wäre[25].

Schema 2



Kinetische Untersuchungen der Reaktion von Diphenylketen mit n-Butoxyethylen in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität[26] und Studien der ^{14}C-und Deuterium-Isotopeneffekte bei der Reaktion von Diphenylketen mit Styrol[16,27] sprechen jedoch eindeutig für einen synchronen Verlauf der Reaktion über einen polarisierten Übergangszustand 6 .

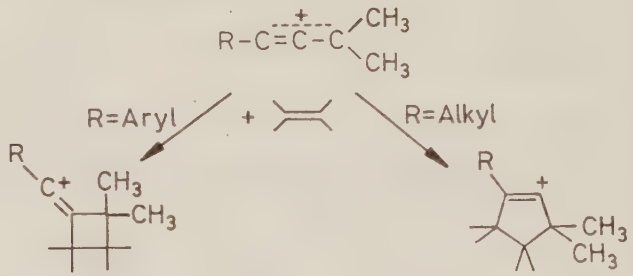
1.3 Cycloadditionen von Allenylkationen

Allenylkationen treten als reaktive Zwischenstufen bei der Solvolyse von Allenyl-oder Propargylhalogeniden auf[28]. In supersauren Medien konnten sie als stabile Spezies nachgewiesen werden[29-31].

Die vor allem von MAYR untersuchten Reaktionen von Allenylkationen mit Monoolefinen führen in Abhängigkeit von den

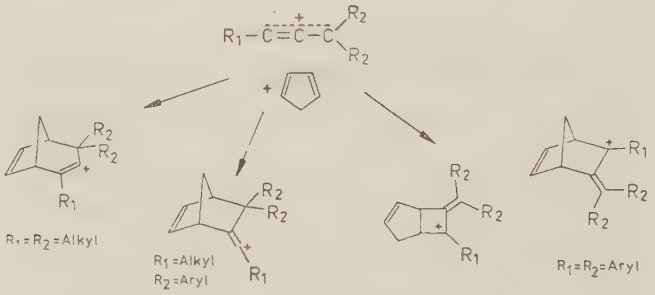
Substituenten des Allenylkations zu (2+2)-oder (3+2)-Cycloaddukten (Schema 3)[32].

Schema 3



Mit Cyclopentadien werden in Abhängigkeit von den Substituenten (4+3)-und (4+2)-oder (2+2)-und (4+2)-Cycloaddukte gefunden[33,34](Schema 4).

Schema 4



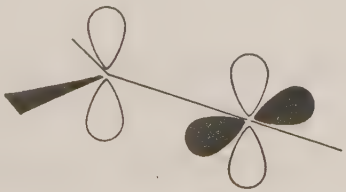
Interessant ist hierbei,daß Allenylkationen mit Olefinen einerseits als Propargylkationen und andererseits als Vinylkationen zu cyclischen Produkten reagieren können[34].

Mit Allenylkationen vergleichbare reaktive Spezies entstehen aus Acetylencarbonsäureestern durch Komplexierung mit Lewissäuren.

Breit angelegte Untersuchungen der Reaktion solcher Komplexe mit Olefinen wurden von SNIDER durchgeführt[35,36].Hierbei werden mit der En-Reaktion und der (2+2)-Cycloaddition zwei verschiedene Typen pericyclischer Reaktionen beobachtet. Während die En-Reaktion mit solchen Systemen schon früher auch ohne Katalysator,wenngleich unter drastischeren Bedingungen und mit vergleichsweise bescheidenen Ausbeuten durchgeführt wurde[38],ist die (2+2)-Cycloaddition an die Verwendung einer Lewissäure als Katalysator gebunden.
Bei Reaktionen des besonders reaktionsfähigen Chlor-propiolsäuremethylesters mit mono-oder 1.2-disubstituierten Olefinen unter der katalytischen Wirkung von Ethylaluminiumdichlorid werden ausschließlich Cyclobutenderivate erhalten. Höher substituierte Olefine ergeben daneben die bereits erwähnte En-Reaktion[36].

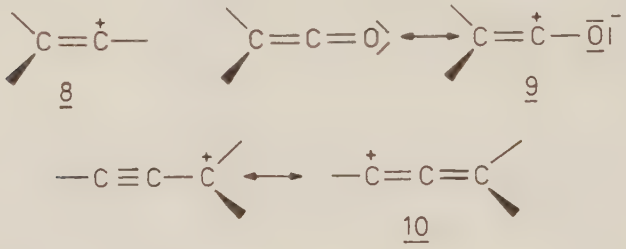
1.4 Vinylkationen[39]

Vinylkationen sind als reaktive Zwischenstufen durch Solvolyse geeigneter Vinylderivate[40],sowie durch Addition von Elektrophilen an Alkine[41]oder Allene[42]zugänglich.Theoretischen Berechnungen zufolge besitzen Vinylkationen eine lineare Struktur mit einer sp-Hybridisierung des kationischen Kohlenstoffatoms.



Das vakante p-Orbital liegt orthogonal zum π-System in der Molekülebene[43].

Beim Vergleich mit den bereits diskutierten Ketenen und Allenylkationen zeigen sich auffällige strukturelle Ähnlichkeiten[6].Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Struktur 8 mit den Grenzstrukturen 9 und 10.



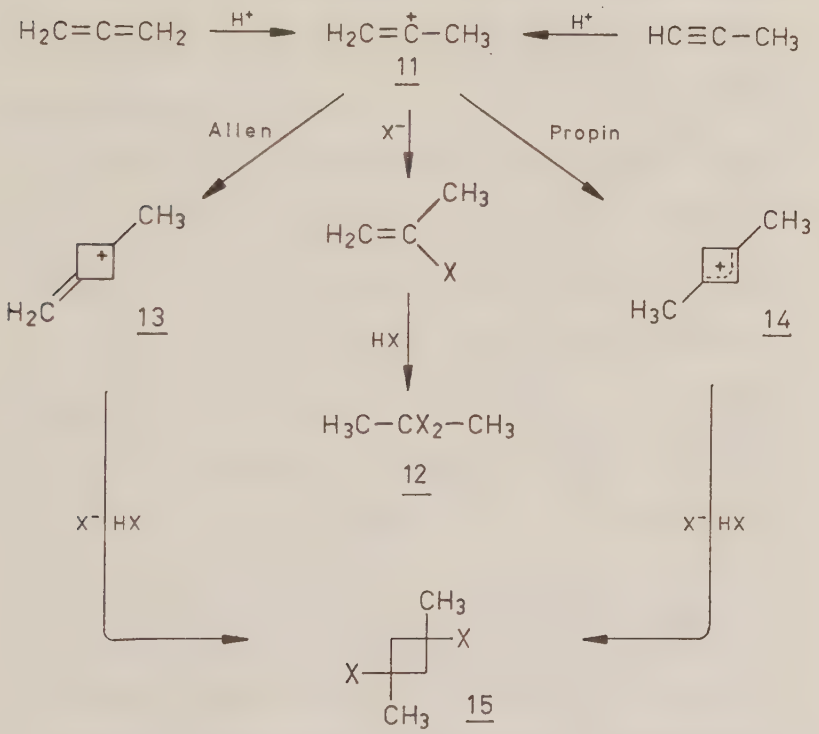
Nach den Erfahrungen vor allem mit Ketenen liegt damit die Vermutung nahe,daß auch Vinylkationen als antarafaciale Komponente in (2+2)-Cycloadditionen mit Olefinen geeignet sind[6].

1.5 Cycloadditionen von Vinylkationen

Noch bevor Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen allgemein anerkannt waren[39,44,45]fanden CRIEGEE[46]und GRIESBAUM[47] bei elektrophilen Additionsreaktionen an Alkine und Allene Cyclodimerisationsprodukte.CRIEGEE erhielt bei der mit Bortrifluorid katalysierten Addition von Chlor an 2-Butin Dichlor-tetramethylcyclobuten.GRIESBAUM konnte zeigen,daß entgegen älteren Berichten[48-50]bei der Addition von Brom- und Chlorwasserstoff an Allen und Propin neben den erwar-

teten Markovnikov-Addukten 12 die Cyclobutanderivate 15 gebildet werden.

Schema 5

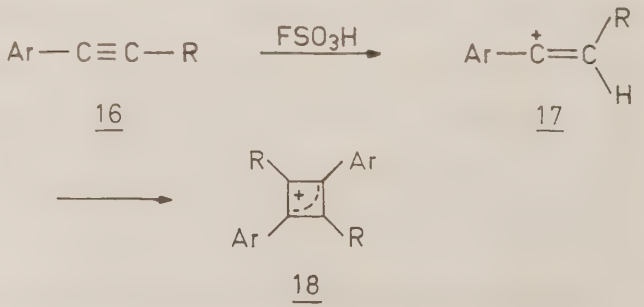


Entsprechend Schema 5 wird zuerst durch Protonierung von Allen (Propin) das Vinylkation 11 gebildet.Dieses reagiert mit einem weiteren Molekül Allen (Propin) unter Cycloaddition zu den Kationen 13 und 14.Durch Addition von Halogenid und Halogenwasserstoff entstehen schließlich die Cyclobutanderivate 15.

In der Folge konnte die Reaktion auf eine ganze Reihe ter-

minaler und disubstituierter Alkine ausgedehnt werden[51]. Durch Umsetzung von Gemischen unterschiedlich substituierter Alkine konnten gekreuzte Cycloadditionsprodukte dargestellt werden[52].Bei Reaktionen mit Phenylacetylen wurden keine Cycloaddukte gefunden[53].Eine befriedigende Erklärung dieses Umstands erscheint schwierig,um so mehr,als vom Phenylrest eine relativ gute Stabilisierung der kationischen Zwischenstufen[54]und damit eher eine Begünstigung der Cycloadditionsreaktion zu erwarten sein sollte.Denkbar ist,daß es auch mit Phenylacetylen zur Cycloadditionsreaktion kommt,daß aber die entstehenden phenylsubstituierten Cyclobutylhalogenide nicht mehr stabil genug sind,um isoliert werden zu können. Bestätigt wird diese Annahme durch eine Untersuchung der Reaktion von Alkinen mit Fluorsulfonsäure.Diese Arbeiten von OLAH[55]ergaben,daß mit alkylsubstituierten 1-Alkinen Ionenpaare auftreten,die bevorzugt unter syn-Addition zu Vinylfluorsulfonaten reagieren.Die Stabilität der durch Protonierung arylsubstituierter Alkine 16 entstehenden Vinylkationen 17 ist dagegen so erhöht,daß vorwiegend freie Ionen vorliegen.Diese reagieren mit weiterem Alkin zu den Cyclobutenylkationen 18 (Schema 6).

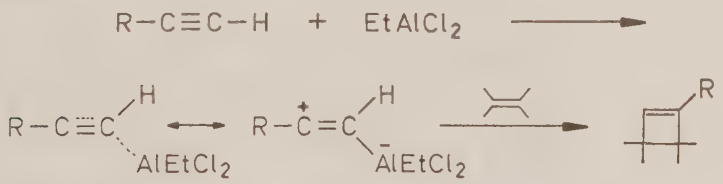
Schema 6



16 17 18

Nach dieser Methode erzeugte Cyclobutenylkationen konnten direkt spektroskopisch nachgewiesen werden[56].
Auch die Bildung von Cyclobutenderivaten bei der Reaktion von Alkinen mit Olefinen unter der katalytischen Wirkung von Lewissäuren ist als Cycloaddition eines Vinylkations aufzufassen[57].Die Wirkung der Lewissäure beruht auf einer Komplexierung des Alkins,verbunden mit einer Polarisierung in Richtung auf das Vinylkation 19.Dieses reagiert mit dem Olefin in einer (2+2)-Cycloaddition zu dem Cyclobuten 20[58].

Schema 7



19 20

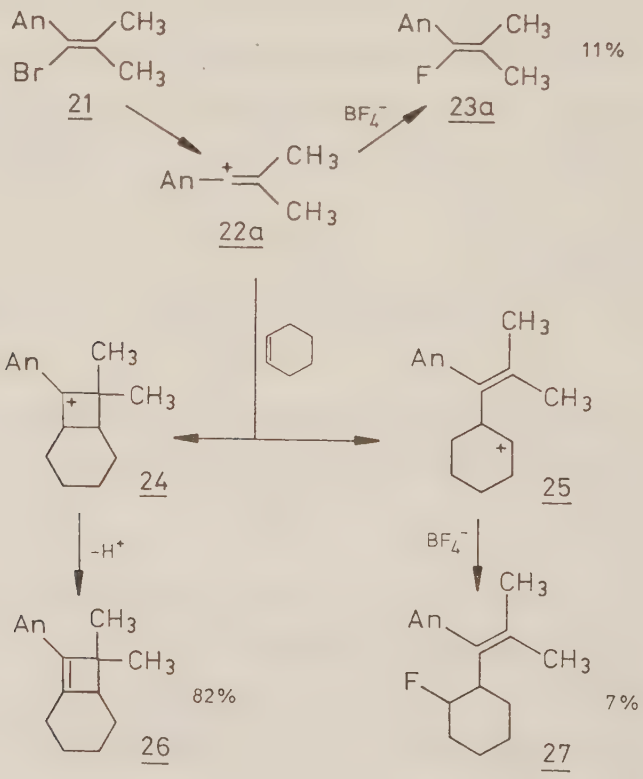
Dieselbe Reaktion ist auch mit Allenen unter Bildung von Cyclobutanderivaten durchführbar[59].

1.6 Cycloadditionen solvolytisch erzeugter Vinylkationen

Cycloadditionsreaktionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen wurden erstmals von HAMMEN und HANACK[60] durchgeführt. Bei der Umsetzung von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) mit Silbertetrafluoroborat und Pyridin in Cyclohexen wurde in guter Ausbeute 8-Anisyl-7.7-dimethyl-bicyclo(4.2.0)oct-1(8)-en (26) erhalten.Daneben entstanden geringe Mengen

1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (27) und 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (23a)[61].

Schema 8



In der Folge wurde die Reaktion auf weitere Olefine ausgedehnt[62]. Als weiteres Vinylhalogenid wurde 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) eingesetzt[63]. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt[64].

Tabelle 1: Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen(21)

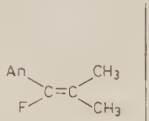
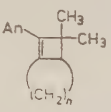
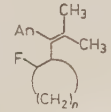
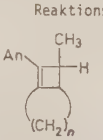
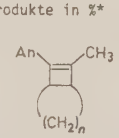
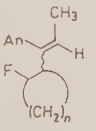
Olefin	Reaktionsprodukte in %* 		
Cyclopenten	8	-	47
Cyclohexen	25	25	50
Cyclohepten	12	73	-
2-Buten**	2	40	-

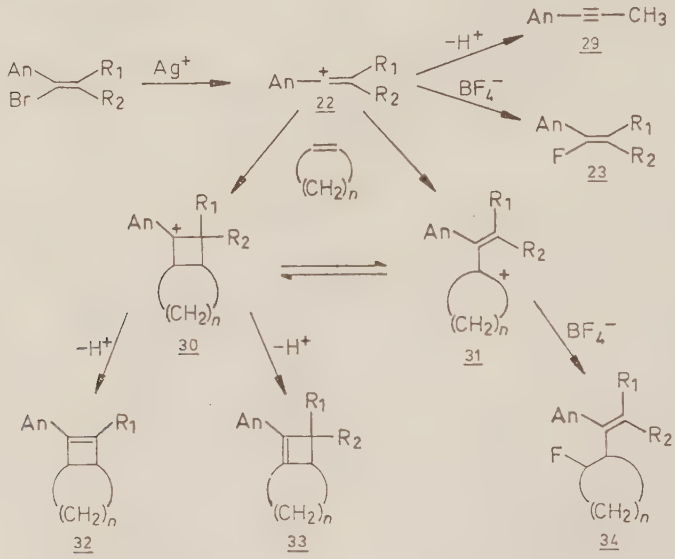
Tabelle 2: Reaktionen von E-und Z-1-Anisyl-1-brom-1-propen(28)

Alkenyl-bromid E bzw. Z	Olefin	An-C≡C-CH_3	Reaktionsprodukte in %* 		
E	Cyclopenten	12,1	-	69,6	10,3
Z	Cyclopenten	19,2	-	57,5	8,9
E	Cyclohexen	14,5	18,8	56,6	5,3
Z	Cyclohexen	16,5	18,2	55,3	4,1
E	Cyclohepten	13,9	18,5	49,2	-
Z	Cyclohepten	13,8	17,2	46,8	-
E	2-Buten**	10,4	-	78,1	-
Z	2-Buten**	10,6	-	75,2	-

Entsprechend Schema 9 reagiert das aus dem Vinylbromid mit Silbertetrafluoroborat erhaltene Vinylkation 22 mit dem Olefin stufenweise über 31 oder synchron zum Cyclobutylkation 30, mit dem Tetrafluoroboration zum Fluorid 23 oder unter Eliminierung eines Protons (R_2=H) zum Anisylpropin (29).

Durch Eliminierung eines Protons aus dem Cyclobutylkation 30 werden die Cyclobutenderivate 32 und 33 erhalten.Das offenkettige Fluorid 34 entsteht bei der Reaktion des Homoallylkations 31 mit Tetrafluoroborat.

Schema 9



a: $R_1 = R_2 = CH_3$

b: R_1 v R_2 = H n=3,4,5

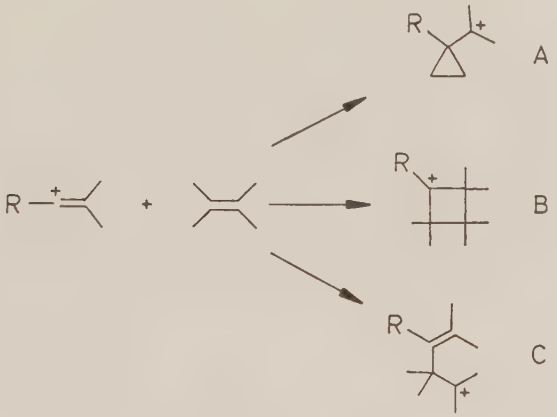
1.6 Mechanismus der (2+2)-Cycloaddition mit Vinylkationen

Für den Primärschritt der Reaktion eines Vinylkations mit einem Olefin oder Acetylen sind grundsätzlich drei verschiedene Mechanismen denkbar (Schema 10).

Beim Weg A greift das Kation unter Ausbildung eines Dreirings an der Doppelbindung des Olefins an.Theoretischen berechnungen mit dem EHMO-und MINDO/2-Verfahren zufolge sollte

dieser Weg energetisch begünstigt sein[65].Einschränkend muß jedoch vermerkt werden,daß EHMO-und MINDO/2-Rechnungen nach heutigen Maßstäben als vergleichsweise unzuverlässig gelten[66].

Schema 10



Eine synchrone $(\pi 2_s + \pi 2_a)$-Cycloaddition liegt beim Weg B vor. Bei einer Reaktionsweise entsprechend Weg C besteht der Primärschritt in einer normalen elektrophilen Addition unter Ausbildung eines Homoallylkations.

Experimentelle Hinweise auf den Weg B finden sich in den bereits zitierten Arbeiten von GRIESBAUM[42,46,47,51,52] und OLAH[55].Für den Weg C spricht das Auftreten offenkettiger Produkte bei den Reaktionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen[60-64].

Eine definitive Aussage über den Primärschritt ist jedoch grundsätzlich schwierig,da es sich bei den Zwischenstufen A-C um umlagerungsfähige Systeme handelt,deren gegenseitige Umlagerung ineinander schon bei einer Reihe von Solvolysereaktionen beobachtet wurde[67].Das Ausbleiben oder Auftreten

eines Folgeprodukts der Zwischenstufen A,B oder C allein kann deshalb noch nicht als Beweis für das Vorliegen eines bestimmten Mechanismus gewertet werden.

2 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte systematisch untersucht werden,inwieweit sich die an den 1.2-disubstitierten Olefinen, Cyclohepten,Cyclohexen,Cyclopenten und 2-Buten mit den stabilisierten Vinylkationen 22a und 22b (Schema 9) beobachteten Cycloadditionsreaktionen auf Olefine unterschiedlichen Substitutionsgrades übertragen lassen.Insbesondere sollte der Einfluß stark elektronenschiebender Substituenten am Olefin untersucht werden.Weiterhin sollte die Anwendbarkeit der Reaktion auf Diene,heterosubstituierte und stark gespannte Olefine geprüft werden.

Als weiteres Vinylbromid sollte das 1-Anisyl-1-bromethen (35) dargestellt und auf seine Eignung im Zusammenhang mit der Cycloadditionsreaktion untersucht werden.

Bisher gibt es noch keine gesicherten Erkenntnisse über den Mechanismus der Cycloadditionsreaktionen von Vinylkationen mit Olefinen.

Die in Frage kommenden Reaktionsmechanismen sollten durch eine Untersuchung der Regio-und Stereospezifität der Cycloadditionsreaktion sowie durch unabhängige Erzeugung vermuteter Reaktionszwischenstufen überprüft werden.

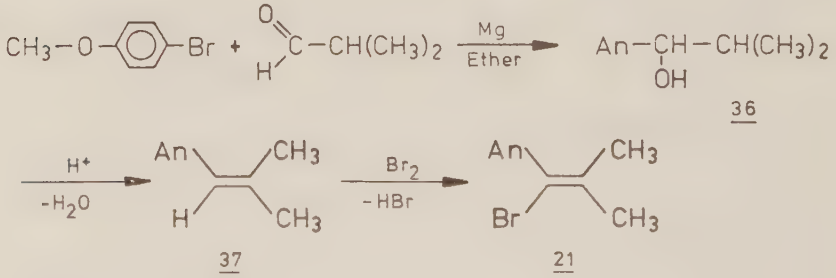
Die Wirkung der zur Erzeugung der Vinylkationen aus den Arylvinylbromiden erforderlichen Silbersalze sollte speziell im Hinblick auf den Mechanismus der Reaktion diskutiert werden.

3 Arylvinylbromide

3.1 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21)[68] (Schema 11)

Die Darstellung von 21 erfolgte ausgehend von 1-Anisyl-2-methyl-1-propanol (36), das durch eine Grignard-Reaktion aus p-Bromanisol und Isobutyraldehyd leicht zugänglich ist. Nach Dehydratisierung und anschließender Bromierung kommt man zu 1-Anisyl-1.2-dibrom-2-methylpropan, woraus durch Dehydrobromierung mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol das 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) erhalten wurde.

Schema 11

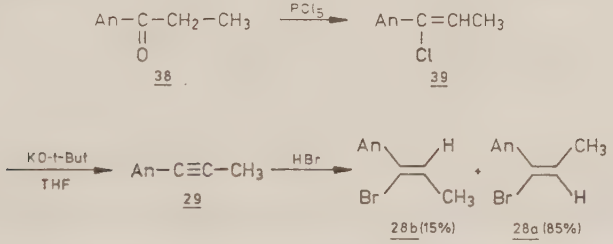


3.2 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) (Schema 12)

Aus p-Methoxypropiophenon (38) wurde durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid 1-Anisyl-1-chlor-1-propen (39) erhalten. Dieses wurde durch Eliminierung von Chlorwasserstoff mit Kalium-tert.-butylat in THF zum 1-Anisylpropin (29) umgesetzt. Die Addition von Bromwasserstoff führt schließlich zum 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28). Im allgemeinen entsteht bei der HBr-Addition an Anisylpropin (29) ein E/Z-Gemisch, das

überwiegend das thermodynamisch stabilere Z-Isomer enthält[69]. Da in Solvolysen das Z-Isomer wesentlich langsamer reagiert als das E-Isomer[39,69], sollte für die Cycloadditionsreaktionen das günstigere E-Isomer synthetisiert werden.
Durch Addition der genau stöchiometrischen Menge HBr in trockenem Chloroform unter der katalytischen Wirkung von Quecksilber(II)bromid konnte die Reaktion so gesteuert werden, daß zu 85-90% unter syn-Addition das E-Isomer erhalten wurde[70].

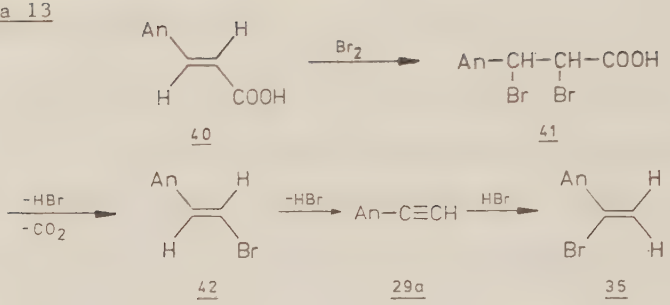
Schema 12



3.3 1-Anisyl-1-bromethen (35) (Schema 13)

Die Darstellung von 35 erfolgte durch Addition von Bromwasserstoff an Anisylacetylen (29a), das nach dem Verfahren von MANCHOT und OLTROGGE[71] über die p-Methoxyzimtsäure (40), deren Dibromid (41) und 1-Anisyl-2-bromethen (42) leicht zugänglich ist. Die in der Literatur für die HBr-Addition angegebenen Bedingungen[72] erwiesen sich wegen sehr geringer Ausbeuten als nicht besonders günstig. Bessere Resultate wurden bei der Hydrobromierung unter den oben für 28 angegebenen Bedingungen erzielt.

Schema 13



40 41 42 29a 35

4 Solvolysen von Vinylhalogeniden mit Hilfe von Silbersalzen in Gegenwart von Olefinen.

4.1 Durchführung der Reaktionen

Für die Reaktionen wurden verschiedene Silbersalze, hauptsächlich Silbertetrafluoroborat und Silberhexafluoroantimonat verwendet. Die Wahl der Silbersalze ergab sich aus der Forderung nach ausreichender Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln und einer möglichst geringen Nucleophilie des Anions. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und müssen unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden[73]. Dennoch zeigte sich, daß eine Trocknung der Silbersalze unmittelbar vor der Reaktion notwendig ist. Dazu wurde das Silbersalz mit Benzol versetzt, das dann im Vakuum abgezogen wurde.

Das so azeotrop getrocknete Silbersalz wurde in Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff oder 1.2-Dichlorethan und der Hälfte des jeweiligen Olefins gelöst. Zu dieser im Allgemeinen nicht ganz homogenen Lösung wurden bei Raumtemperatur das restliche Olefin zusammen mit der Pufferbase und dem Alkenylbromid zu-

getropft.Als Pufferbase wurde meist Pyridin,seltener 2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert.-butyl-4-methylpyridin verwandt.

Die Reaktionen mit gasförmigen Olefinen weichen notwendigerweise von der gegebenen Beschreibung ab.Hier wurde die Gesamtmenge des Olefins zum Silbersalz einkondensiert und die Reaktion bei entsprechend verminderter Temperatur durchgeführt.

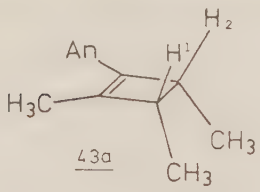
In der Regel nach 24h wurde die Reaktion durch Zugabe von Ammoniaklösung beendet.Nach Extraktion mit Ether oder Petrolether wurde durch Kapillargaschromatographie die quantitative Produktzusammensetzung ermittelt.Dazu wurden durch elektronische Integration die Peakflächen aller flüchtigen Produkte gemessen und in Flächenprozente umgerechnet.Eine Eichung der einzelnen Produkte gegen einen inneren Standard wurde nicht durchgeführt.Die Analyse beruht damit auf der Annahme einer annähernd gleichen Ansprechempfindlichkeit des FID auf alle verglichenen Substanzen.Diese Annahme wurde durch eine Untersuchung von Proben bekannter Zusammensetzung gestützt.Die dabei infolge unterschiedlicher Responsefaktoren auftretenden Fehler führten zu Abweichungen von weniger als 5% der Analysenwerte.Die normale Schwankungsbreite der Analysen betrug ±5%.Größere Schwankungen ergaben sich bei Substanzen, die im GC isomerisieren.Bei diesen konnten reproduzierbare Ergebnisse nur unter Bedingungen erzielt werden,die entweder eine Isomerisierung während der Analyse durch niedrige Temperaturen vermieden oder die,wenn dies nicht möglich war,zu schneller und vollständiger Isomerisierung führten.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch

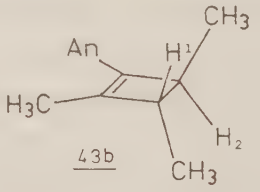
oder durch HPLC,soweit Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen.Die übrigen Produkte wurden durch LC oder präparative GC isoliert und spektroskopisch identifiziert.

4.2 Versuche mit Z-und E-2-Buten

1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) wurde in Gegenwart von Z-2-Buten, E-2-Buten und,noch im Rahmen der Diplomarbeit,einem Gemisch beider Isomere mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt.
Mit dem Isomerengemisch wurde ein Cyclobutenderivat 43 in hoher Ausbeute erhalten.Drei weitere 1:1-Addukte wurden in geringem Umfang gefunden.Die Stereochemie des Cyclobutens 43 konnte im Rahmen der Diplomarbeit nicht aufgeklärt werden.



43a



43b

Nun sollte anhand von Versuchen mit den reinen Isomeren die Stereochemie der Cycloadditionsprodukte geklärt und damit die Cycloadditionsreaktion auf eine mögliche Stereospezifität geprüft werden.
Bei den Reaktionen mit Z-2-Buten wurde als einziges 1:1-Addukt dasselbe Cyclobutenderivat gefunden,das schon bei den Versuchen mit dem Isomerengemisch als Hauptprodukt entstanden war.
Die Zuordnung der Struktur 43a oder 43b wurde mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie über die Größe der Kopplungskonstante

J_{vic} der im Vierring benachbarten Protonen H_1 und H_2 vorgenommen. Probleme bei der Messung der Kopplungskonstante ergaben sich durch die Komplexizität der entsprechenden Signale. Beide Signale sind durch Kopplungen in 32 Linien aufgespalten und überlagern sich teilweise bei niedrigen Feldstärken. Eine wesentliche Vereinfachung der Signale konnte

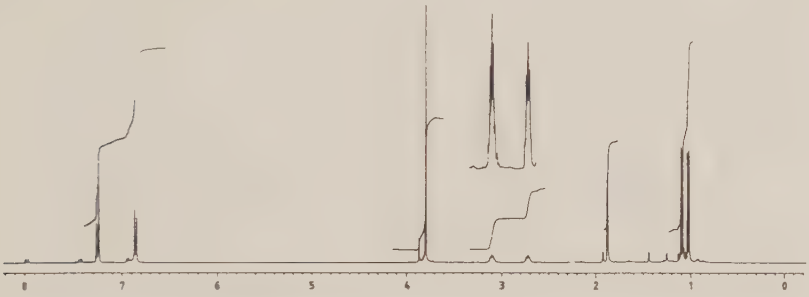


Abbildung 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von 43a (400 MHz, $CDCl_3$).

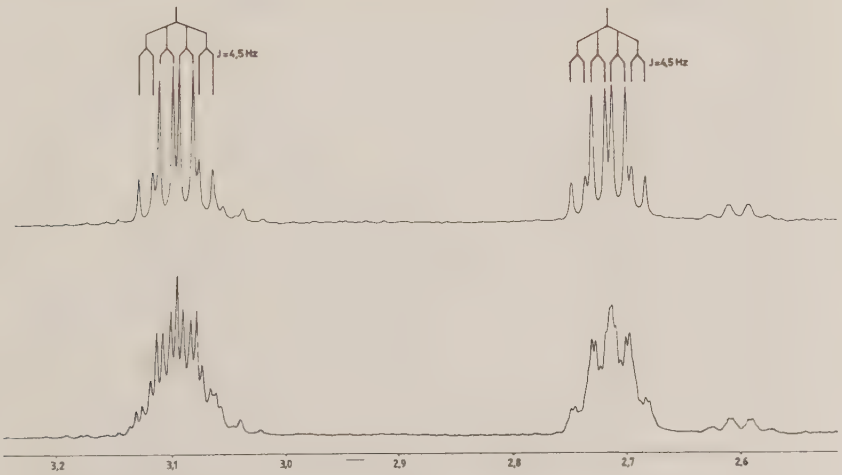


Abbildung 6: Signale der Vierringprotonen, unten: gespreizt, oben: bei gleichzeitiger Entkopplung der Methylgruppe an C_2 (400 MHz, $CDCl_3$).

Hochfeldmessung bei 400 MHz (Abb.5) und durch Ausschalten der Fernkopplung beider Protonen mit der Methylgruppe an C_2 (Abb.6) erreicht werden.Zur Entkopplung der Methylgruppe wurde während der Messung auf das Signal bei 1,87 ppm eingestrahlt.

Aus den Spektren (Abb.6) konnte so für die Kopplungskonstante J_{H_1,H_2} ein Wert von 4,5 Hz bestimmt werden.

Nach verschiedenen Literaturangaben ist für trans-ständige Cyclobutenylprotonen ein Wert von etwa 1,7 Hz und für cis-ständige ein Wert von etwa 4,4 Hz zu erwarten[74,75].So zeigt beispielsweise das unsubstituierte Cyclobuten Kopplungen von 4,65 Hz (cis) und 1,75 Hz (trans)[75].

Bei dem mit Z-2-Buten erhaltenen Cyclobutenderivat handelt es sich also um die cis-Verbindung 43a.

Die Versuche mit E-2-Buten ergaben im wesentlichen zwei 1:1-Addukte,wovon sich eines durch GC als das schon bekannte Cyclobuten 43a identifizieren ließ.Die Identifizierung des zweiten Produkts gestaltete sich schwieriger,da eine Abtrennung des cis-Cyclobutens 43a durch LC nicht gelang und die Isolierung durch präparative GC mit einer teilweisen Isomerisierung verbunden war.So wurde bei der gaschromatographischen Trennung ein Gemisch zweier Substanzen erhalten.Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Gemischs ist in Abbildung 7 dargestellt.Eine Interpretation des Spektrums gelingt,wenn man annimmt,daß ein Gemisch des trans-Cyclobutenderivats 43b (70%) und des durch thermische Ringöffnung daraus entstandenen Butadien-derivats 44b (30%) vorliegt.

Die Signale des Cyclobutenderivats 43b sind in Abbildung 7 mit

A,die des Butadienderivats 44b mit B gekennzeichnet.

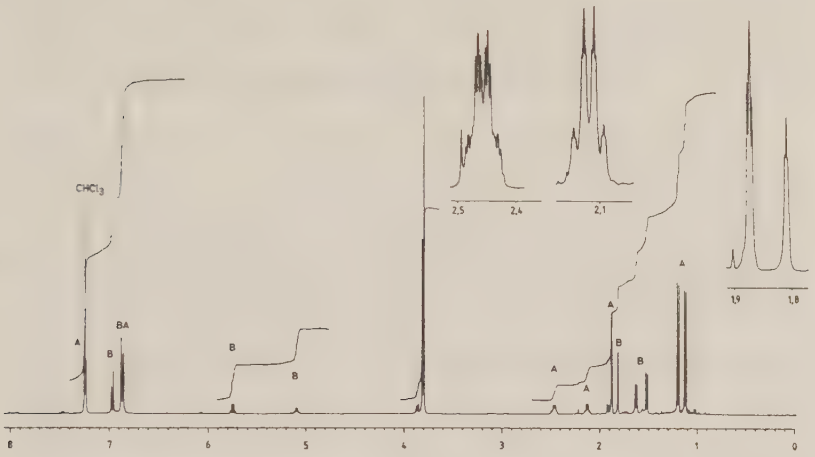
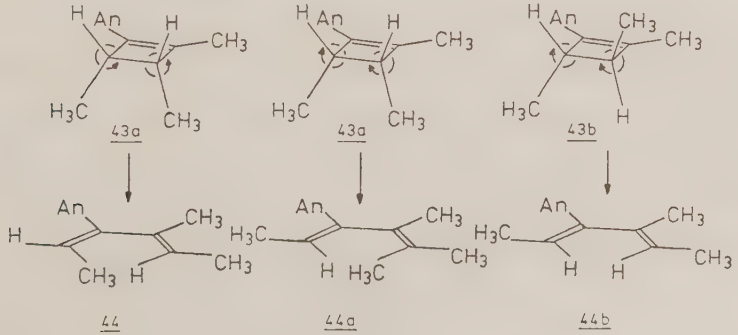


Abbildung 7 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 43b (A) im Gemisch mit 44b (B) (400 MHz,$CDCl_3$)

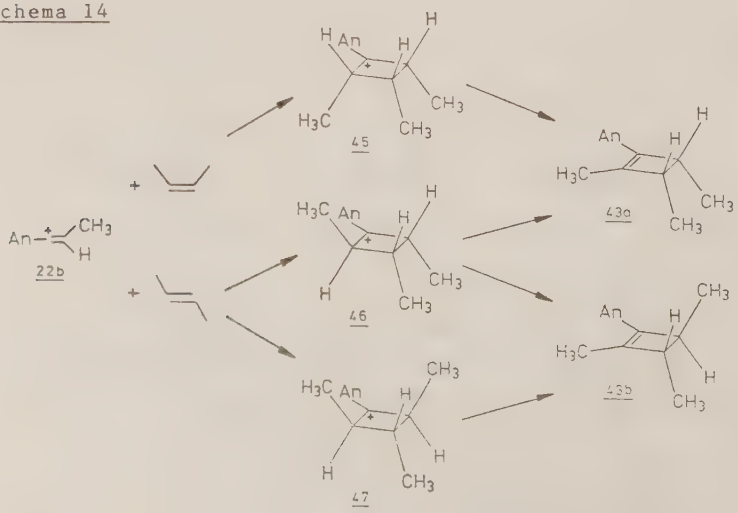
Die Beobachtung,daß 43a bei der gaschromatographischen Trennung,die bei 170°C durchgeführt wurde,stabil bleibt,während 43b teilweise zum Butadien 44b isomerisiert,ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Strukturbestimmung.Da die ther-



mische Ringöffnung von Cyclobutenen konrotatorisch verläuft, muß sich beim cis-Isomer in jedem Fall eine Methylgruppe nach innen drehen,was zu einer erheblichen sterischen Hinderung und damit zu größerer thermischer Stabilität führt[76].

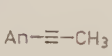
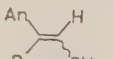
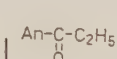
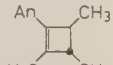
Die bei der Reaktion mit Z-2-Buten beobachtete Stereospezifität läßt einen Synchronmechanismus für die Cycloadditionsreaktion vermuten.Eine mehrstufige Reaktion mit einem herkömmlichen elektrophilen Angriff des kationischen Zentrums an der Doppelbindung kann die ausschließliche Bildung des all-cis-Cyclobutenylkations 45 nicht erklären.Entsprechend Schema 14 ist deshalb anzunehmen,daß das Vinylkation 22b mit Z-und E-2-Buten in einer synchronen ($\pi 2_s + \pi 2_a$)-Cycloaddition zu den Cyclobutenylkationen 45,46 und 47 reagiert.Durch Abspaltung eines Protons werden dann aus 46 cis und trans 43 erhalten,während 45 und 47 nur jeweils ein Isomer 43a oder 43b ergeben.

Schema 14



Die Produktverteilung ist ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die relativ hohen Anteile unumgesetzter Bromide sind durch kurze Reaktionszeiten bedingt,die so gewählt wurden,um jeder Art nachträglicher Isomerisierung vorzubeugen.

Tabelle 3

	 29	 28	 38	43a	 43b
Z-2-Buten	12,2	41,9	0,8	42,3	-,-
E-2-Buten	17,3	29,9	2,6	8,6	34,2

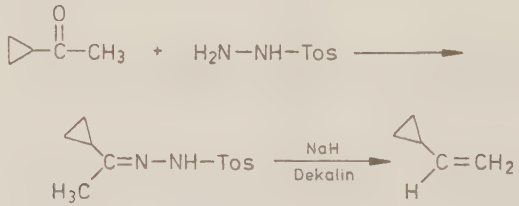
4.3 Versuche mit Vinylcyclopropan

Bis zu diesem Zeitpunkt lagen nur Ergebnisse von Versuchen mit symmetrisch substituierten Olefinen vor.Durch Reaktionen mit monosubstituierten Olefinen sollte nun untersucht werden ob sich ebenfalls eine (2+2)-Cycloaddition ereignet und,wenn ja,ob diese regiospezifisch oder selektiv verläuft[77]. Vinylcyclopropan erschien hierfür besonders geeignet,da der Dreiring positive Ladungen oder Partialladungen in α-Stellung,wie sie bei polaren Zwischenstufen oder Übergangszuständen zu erwarten sind,außergewöhnlich gut stabilisiert[78]. Zum Vergleich sind in Tabelle 4 die aus Ionisierungspotentialen in der Gasphase berechneten relativen Stabilitäten einiger Carbokationen angegeben[79].

Tabelle 4:

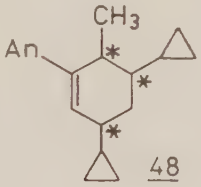
Kation	Ionisierungspotential relativ zu CH_3^+ (eV)	Stabilisierung relativ zu CH_3^+ (kJ/mol)
CH_3^+	0,0	0,0
$CH_3-CH_2^+$	-1,58	150,7
$Ph-CH_2^+$	-2,38	230,2
$c-C_3H_5-CH_2$	-2,52	243,0
$HO-CH_2^+$	-2,59	251,0

Die Darstellung von Vinylcyclopropan erfolgte nach einem Verfahren von KIRMSE durch Umsetzung von Cyclopropylmethyltosylhydrazon mit Natriumhydrid in Dekalin[80].

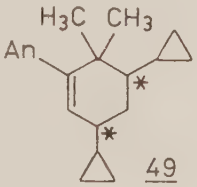


Die ersten Reaktionen wurden mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) und Silbertetrafluoroborat durchgeführt.Bei der gaschromatographischen Untersuchung dieser Reaktionen wurden vier Substanzen ähnlicher Retentionszeit gefunden,bei denen es sich nach GC/MS um vier 1:2-Addukte handelt.Das intermediäre Vinylkation reagiert hier also mit zwei Olefineinheiten. Daneben konnten 1-Anisylpropin (29) und unumgesetzte Bromide 28a und 28b,jedoch keine 1:1-Addukte nachgewiesen werden. Zur spektroskopischen Identifizierung wurde versucht,die

Isomeren durch chromatographische Methoden zu trennen.Dies gelang nicht;erreicht wurde jedoch eine Trennung in Gemische die jeweils zwei Komponenten stark angereichert enthielten. Die ^{1}H-NMR-Spektren beider Gemische waren annähernd identisch und stärkten die Vermutung,daß den vier Produkten Sechsringstrukturen vom Typ 48 mit drei asymmetrischen C-Atomen zukommen.



48



49

Weiterer Aufschluß über die Richtigkeit der Strukturzuordnung wurde von der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) mit Vinylcyclopropan erwartet.Hier sollten bei gleichem Verlauf der Reaktion nur zwei diastereomere Cyclohexenderivate entstehen,da bei der Struktur 49 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom wegfällt.Diese Annahme wurde durch das Experiment voll bestätigt:Nach GC/MS wurden zwei 1:2-Addukte gebildet.1:1-Addukte wurden auch hier nicht erhalten.Durch Säulenchromatographie und anschließende präparative Gaschromatographie konnten keine ganz reinen Fraktionen der beiden Isomeren erhalten werden.Die ^{1}H-Spektren dieser nicht ganz reinen Fraktionen lassen sich jedoch aufgrund der Struktur 49 eindeutig interpretieren.In dem Spektrum von Abbildung 8 erkennt man neben den typischen Signalen der Anisylgruppe (6,9 und 3,8 ppm) vor allem die Multipletts der Cyclopropylgruppen (0-0,9 ppm) sowie die Singu-

letts der beiden Methylgruppen (1,1 und 1,3 ppm).

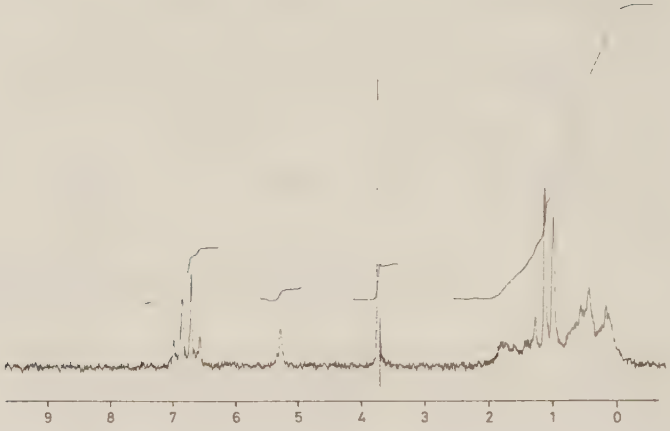
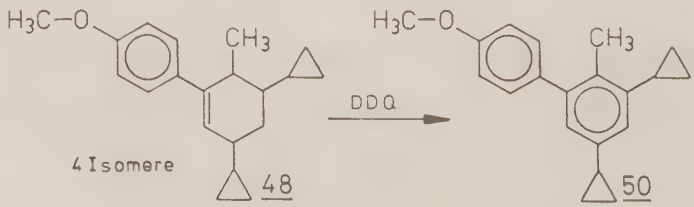


Abbildung 8: ^{1}H-NMR-Spektrum von 49 (60 MHz,$CDCl_3$)

Um einen endgültigen Strukturbeweis zu erhalten,wurde schließlich ein Gemisch der vier Isomeren aus der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) mit Vinylcyclopropan unter Verwendung von Dichlordicyano-p-benzochinon dehydriert[81].



Als einziges Produkt dieser Reaktion wurde das Biphenylderivat 50 erhalten.Dieses konnte durch MS,^{1}H-und^{13}C-NMR-Spektren (Abb.9 u.10) eindeutig charakterisiert werden.Eine ausführliche Interpretation der Spektren enthält der experimentelle Teil dieser Arbeit.

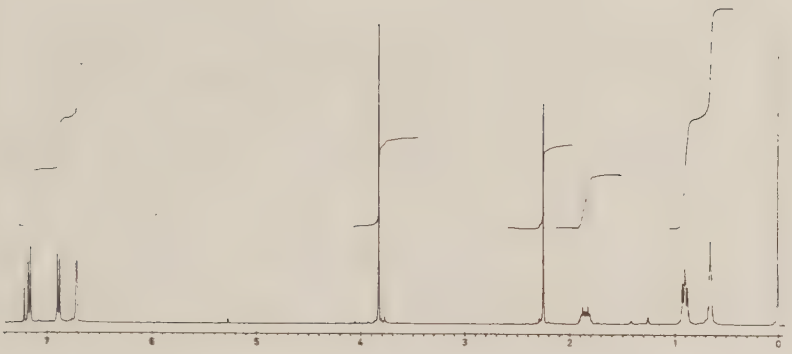


Abbildung 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von 50 (400 MHz,$CDCl_3$)

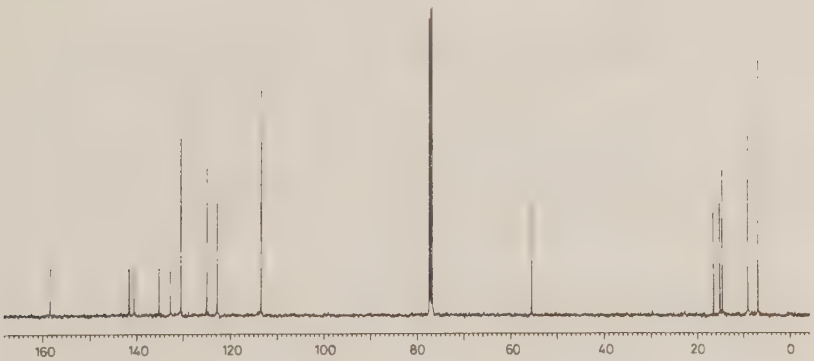
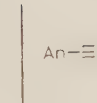
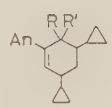


Abbildung 10: ^{13}C-NMR-Spektrum von 50 (100 MHz,$CDCl_3$)

In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung von 1-Anisyl-1-bromethen(35).Durch GC/MS wurden auch hier zwei 1:2-Addukte gefunden.Da der Vergleich der Massenspektren mit denen von 48 und 49 eindeutig für die Cyclohexenstruktur 56 spricht,wurde auf eine Isolierung mit nachfolgender spektroskopischer Identifizierung verzichtet(vgl.11.2). Tabelle 5 zeigt die Produktverteilung der Reaktionen mit Vinylcyclopropan.

Tabelle 5:

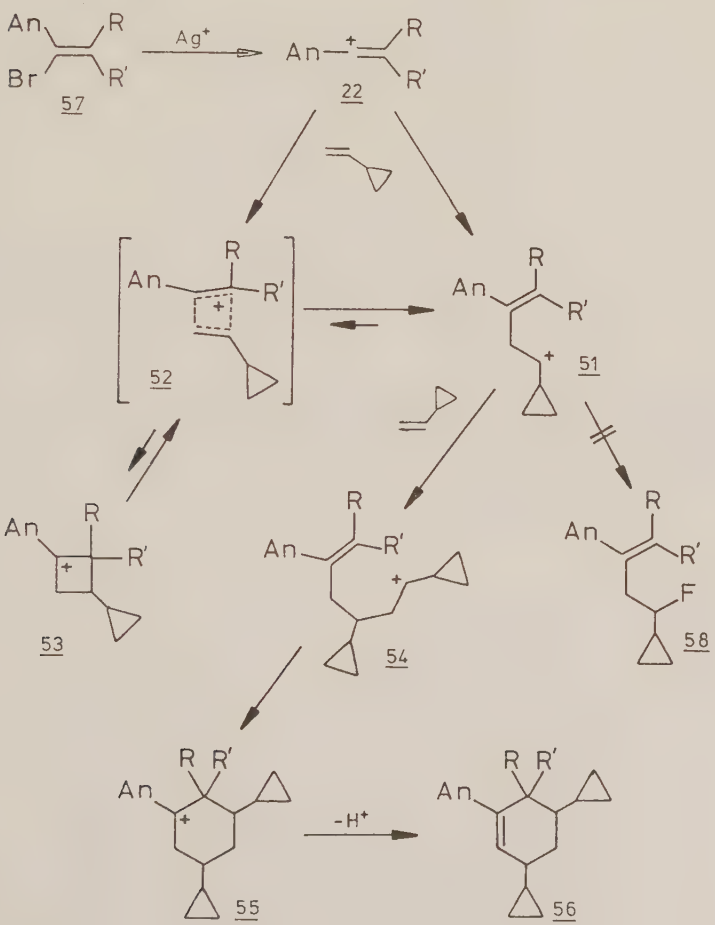
Produkte / Vinylbromid	An−≡−R	 (X=Br,F)	An−C(=O)−CHRR'	 56
35 (R=R'=H)	54,2	6,3	5,6	26,2 2 Isomere
28 (RvR'=CH_3)	9,2	2,5	1,1	85,8 4 Isomere
21 (R=R'=CH_3)	-,-	13,7	1,4	78,2 2 Isomere

Nach der Produktanalyse ergibt sich vom Reaktionsverlauf das in Schema 15 dargestellte Bild:Das aus den Vinylbromiden 57 mit Silbertetrafluoroborat erzeugte Vinylkation 22 reagiert mit Vinylcyclopropan zum Homoallylkation 51.Dies kann durch eine direkte Alkylierung des Olefins ebenso geschehen wie über den polaren Übergangszustand 52 oder das Cyclobutyl - kation 53,wie sie bei einer synchronen Mehrzentrenreaktion zu erwarten sind[24,26].Das Homoallylkation 51 ist durch den Cyclopropanring sehr gut stabilisiert[78]und vermutlich aus diesem Grund gegenüber dem Cyclobutylkation 53 so bevorzugt, daß keine Folgeprodukte von 53 gebildet werden.

Als weitere Folge dieser relativen Stabilität sollte das Homoallylkation 51 besonders selektiv gegenüber Nucleophilen sein.Dies und die verglichen mit BF_4^- hohe Nucleophilie des Vinylcyclopropan könnten verantwortlich dafür sein,daß keine Fluoride 58 sondern sondern durch Addition von weiterem Vinyl-

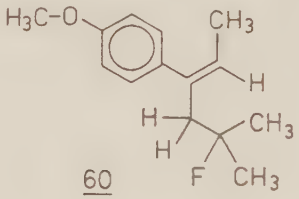
cyclopropan über die Kationen 54 und 55 schließlich Cyclohexenderivate 56 gebildet werden.

Schema 15:



4.4 Versuche mit Isobuten

Versuche mit Isobuten und 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) wurden zunächst mit Silbertetrafluoroborat durchgeführt.Dabei entstand als Hauptprodukt 3-Anisyl-5-fluor-5-methyl-2-hexen (60).



60

Die Struktur wurde durch die abgebildeten ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren zugeordnet.Wesentlich für die Strukturzuordnung sind vor allem die ^{19}F-^{1}H-und die ^{19}F-^{13}C-Kopplungen.Im Protonenspektrum sind diese Aufspaltungen bei den Signalen der geminalen Methylgruppen (1,18 ppm,J=21 Hz) und der Methylenprotonen (2,7 ppm,J=17 Hz) zu erkennen.

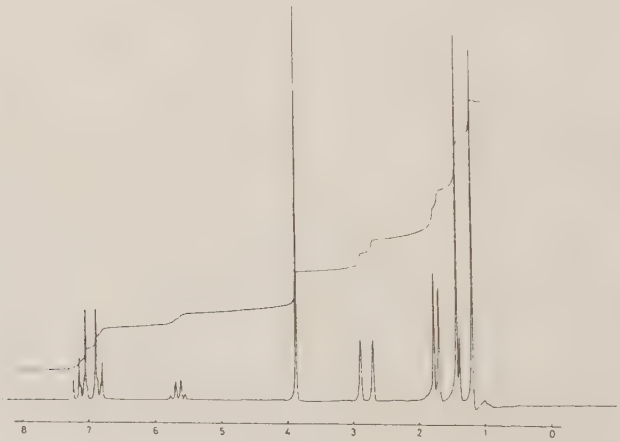


Abbildung 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von 60 (90 MHz,$CDCl_3$)

Charakteristische Merkmale des ^{13}C-NMR-Spektrums (Abb.12) sind vor allem die Kopplungen des Fluor mit dem direkt benachbarten C-Atom (95,8 ppm,J=167 Hz),den C-Atomen der geminalen Methylgruppen (27,0 ppm,J=24,5 Hz) und der Methylengruppe (50,6 ppm,J=23,3 Hz).

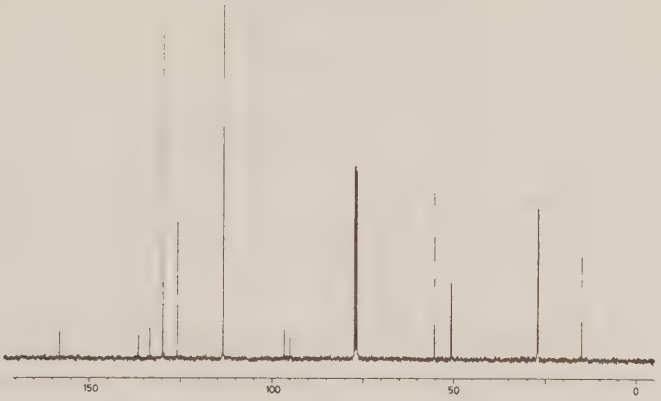
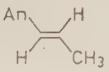
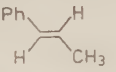
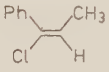
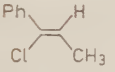
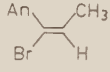
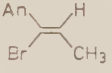
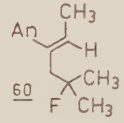
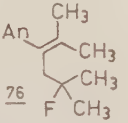


Abbildung 12: ^{13}C-NMR-Spektrum von 60 (100 MHz,$CDCl_3$)

Die Zuordnung der Stereochemie erfolgte anhand der chemischen Verschiebung des Dubletts der Methylgruppe (C_1) im ^1H-NMR-Spektrum.Es ist bekannt,daß bei substituierten Styrolen der Arylrest zu einer Hochfeldverschiebung von cis-ständigen ß-Methylgruppen führt[82].Dies zeigt auch der Vergleich einer Reihe unterschiedlich substituierter Styrole in Tabelle 6 . Hier ist vor allem der Vergleich mit 3-Anisyl-2.5-dimethyl-5-fluor-2-hexen (76) geeignet, die Richtigkeit der Struktur 60 im Hinblick auf die Konfiguration der Doppelbindung zu untermauern.

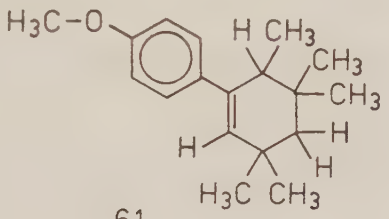
Tabelle 6: Chemische Verschiebung von Methylprotonen in Styrolderivaten.

Styrolderivat	δ(ppm)	Lit.	Styrolderivat	δ(ppm)	Lit.
	1,84	83		1,85	83
	1,70	82		1,91	82
	1,60	63		1,88	63
 60	1,62	-	 76	cis: 1,67 trans: 1,88	-

Die Bildung ähnlicher Fluoride wurde auch schon bei der Umsetzung von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen(21) und 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) mit Silbertetrafluoroborat in Gegenwart von Cyclopenten,Cyclohexen und Cyclohepten beobachtet[64]. Da sich die Bildung von Fluoriden bei diesen Reaktionen durch die Verwendung von Silberhexafluorophosphat oder Silberhexafluoroantimonat weitestgehend unterdrücken ließ,wurden die Versuche mit Isobuten unter Verwendung von $AgSbF_6$ wiederholt.

Erwartungsgemäß entstand unter diesen Bedingungen das Homoallylfluorid 60 nur noch in geringem Umfang.Dafür wurden nach GC/MS drei 1:2-Addukte gebildet.Durch Säulenchromatographie und anschließende präparative GC konnte das vorwiegend entstandene Isomer (60%) isoliert werden.Aufgrund

des ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.13) und nach den Erfahrungen bei den Versuchen mit Vinylcyclopropan war für das Hauptprodukt die Struktur 61 anzunehmen.Zweifel blieben vor allem wegen



61

des Zusammenfallens der Signale zweier Methylgruppen (1,08 ppm),obwohl die Struktur 61 keine äquivalenten Methylgruppen aufweist und ein Zusammenfallen von Signalen nichtäquivalenter Protonen bei einer Meßfrequenz von 400 MHz nur sehr selten auftritt.Um einen eindeutigen Strukturbeweis zu er-

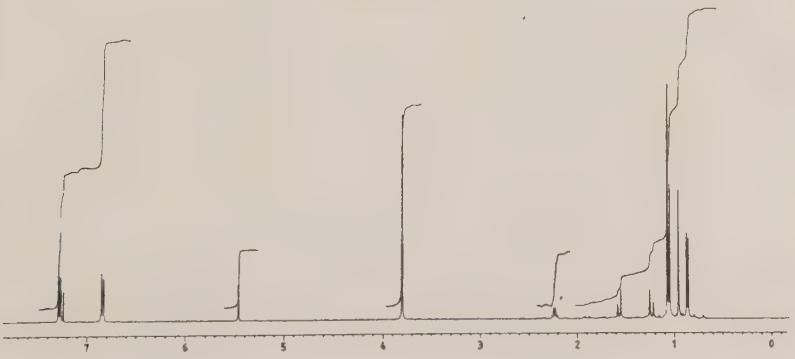
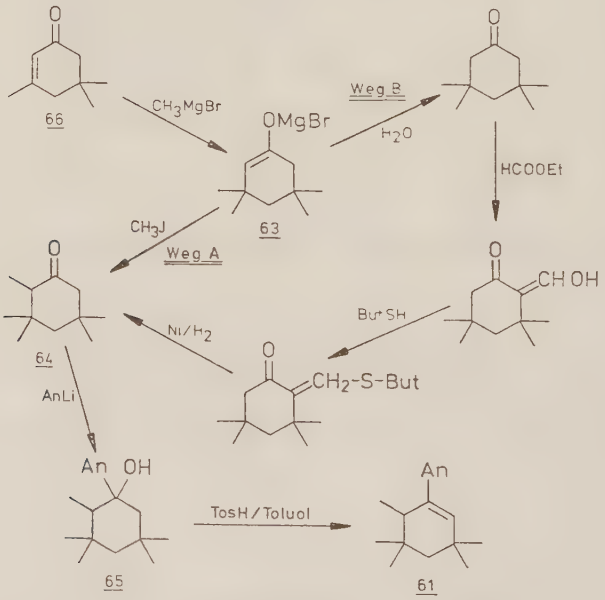


Abbildung 13: ^{1}H-NMR-Spektrum von 61 (400 MHz,$CDCl_3$)

halten und um zu klären,ob auch unter anderen Bedingungen die Verbindung mit der weniger stark substituierten Doppelbindung,also das Hoffmann-Produkt entsteht,wurde 61 unabhängig synthetisiert.

Schema 16:



Gemäß Schema 16 wurde ausgehend von Isophoron(66) durch eine 1.4-Addition von Methylmagnesiumbromid[84] in Ether das Magnesiumenolat 63 erhalten.Dieses wurde nach Austausch des Ethers gegen THF/HMPT mit Methyljodid direkt weiter zum Pentamethylcyclohexanon 64 umgesetzt.Die Reaktion dieses Ketons mit Anisylmagnesiumbromid lieferte nur aldolartige Dimerisierungs-

produkte,während mit Anisyllithium in guter Ausbeute der Alkohol 65 gebildet wurde.Durch Dehydratisierung des Alkohols 65 mit Toluolsulfonsäure in Toluol wurde schließlich 1-Anisyl-3.3.5.5.6-pentamethyl-1-cyclohexen(61) erhalten.Der literaturbekannte Weg B zur Synthese des Pentamethylcyclohexanons 64[85] erscheint demgegenüber ausgesprochen umständlich und wurde deshalb nicht verfolgt.

Neben dem Cyclohexenderivat 61 wurde bei der Dehydratisierung des Alkohols 65 in geringem Umfang ein weiteres Produkt gefunden,das nach GC mit einem der beiden nicht identifizierten 1:2-Addukte identisch ist.Unter den gegebenen Voraussetzungen kann mit einiger Sicherheit angenommen werden,daß es sich dabei um das Saytzew-Eliminierungsprodukt 62 handelt.

Die Produktverteilung der Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-1-propen mit Isobuten ist in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7:

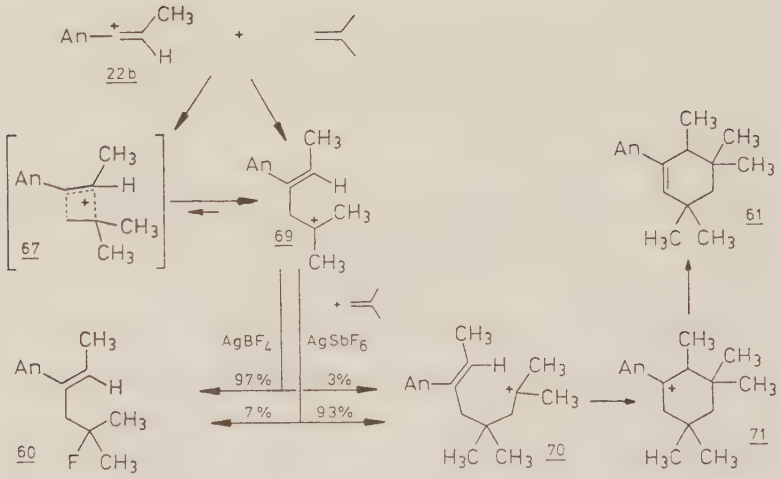
	An-≡-CH_3 29	An, H, X, CH_3 X=Br,F	An-C-C_2H_5 O 38	An, H, F 60	An 61	An 62	nicht Ident. 1:2-Add
$AgBF_4$	12,6	4,9	0,5	76,3	1,3	0,4	0,7
$AgSbF_6$	3,6	10,2	3,0	5,7	58,0	6,9	8,2

Die 1:2-Addukte,die auch bei der Reaktion mit $AgBF_4$ entstanden waren,konnten nachträglich durch GC-Vergleich identifiziert werden.

Nach der Produktanalyse ergibt sich vom Reaktionsverlauf das

das in Schema 17 dargestellte Bild.

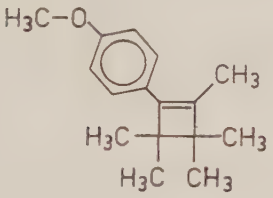
Schema 17 :



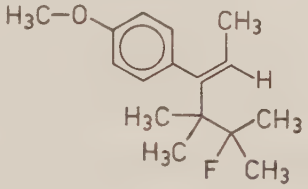
Hier liegt anders als bei den Versuchen mit Vinylcyclopropan und den symmetrisch substituierten Olefinen ein Fall vor,bei bei dem das Homoallylkation 69 bevorzugt,eventuell schon bei seiner Entstehung durch eine Reaktion mit BF_4^- abgefangen wird.Andererseits ist ohne Anwesenheit eines solchen Nucleophils die Reaktion von 69 mit weiterem Olefin gegenüber einer intramolekularen Reaktion bevorzugt.Eine mögliche Erklärung ist,daß das Homoallylkation 69 wie bei den Versuchen mit Vinylcyclopropan ähnlich gut stabilisiert ist wie das korrespondierende Cyclobutylkation,daß aber gleichzeitig die Reaktion mit weiterem Olefin aus sterischen Gründen erschwert ist.

4.5 Versuche mit 2.3-Dimethyl-2-buten

Bei den Reaktionen von 2.3-Dimethyl-2-buten mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) und Silbertetrafluoroborat wurde,nach den Ergebnissen mit Isobuten überrachend,hauptsächlich das 1-Anisylpentamethylcyclobuten(72) erhalten.Zwei fluorhaltige Additionsprodukte entstanden in geringem Umfang.Eine der



72



73

beiden fluorhaltigen Verbindungen konnte als das Z-3-Anisyl-5-fluor-4.4.5-trimethyl-2-hexen(73) identifiziert werden. Die Strukturzuordnung wurde aufgrund eines Massenspektrums (exp.Teil) sowie des abgebildeten ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.14) vorgenommen.Charakteristisch sind neben der eingezeichneten Kopplung des Fluor mit den α-ständigen Methylgruppen das Quartett im Vinylbereich sowie das zugehörige Dublett der Methylgruppe (C_1).Die Konfiguration an der Doppelbindung wurde aufgrund der starken Hochfeldverschiebung dieses Dubletts zugeordnet[86].

Das zweite Fluorid konnte nicht identifiziert werden.Es handelt sich jedoch mit Sicherheit nicht um das E-Isomer (73a). Dies konnte aus dem Fragmentierungsschema eines Massenspektrums,das durch GC/MS erhalten wurde ausgeschlossen werden.

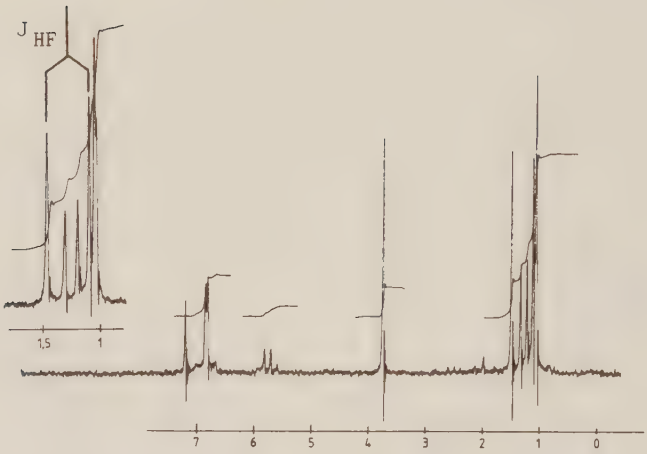
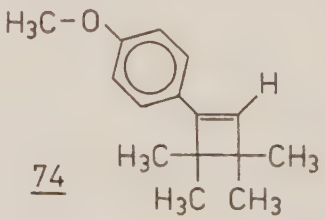


Abbildung 14: ^{1}H-NMR-Spektrum von 73 (60 MHz, $CDCl_3$)

Weitere Versuche wurden mit 1-Anisyl-1-bromethen (35) und Silbertetrafluoroborat durchgeführt.
Hier wurden vorwiegend das 1-Anisyl-3.3.4.4-tetramethylcyclobuten (74) sowie ein fluorhaltiges Additionsprodukt gefunden. Die Ausbeute zweier weiterer 1:1-Addukte war zu gering, um eine spektroskopische Identifizierung zu ermöglichen.



74

Das Gaschromatogramm eines Versuchs mit 1-Anisyl-1-bromethen (35) und 2.3-Dimethyl-2-buten ist in Abbildung 15 dargestellt.

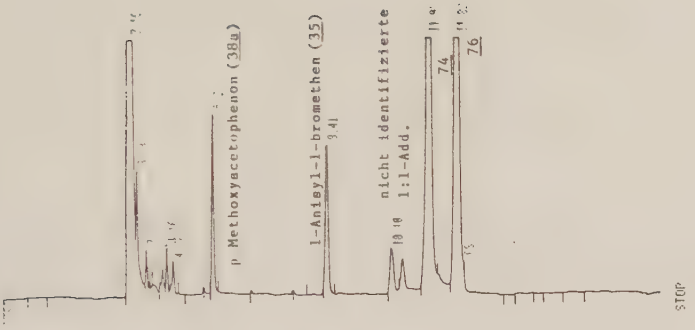


Abbildung 15 : Kapillar-GC einer Reaktion von 35 mit 2.3-Dimethyl-2-buten (Säule:SE 30,Temp.160°C)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 1-Anisyl-3.3.4.4-tetramethylcyclobuten(74) zeigt neben den Signalen der Anisylgruppe (7,03 u. 3,75 ppm) ein vinylisches Proton (6,1 ppm) und zwei Singuletts der paarweise äquivalenten Methylgruppen (Abb.16).

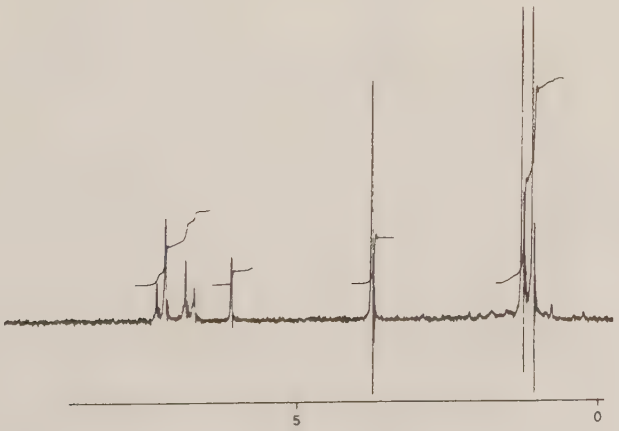
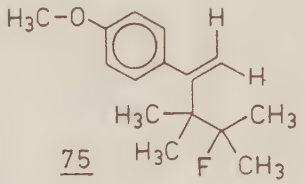


Abbildung 16 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 74 (60 MHz,$CDCl_3$)

Nach den bisherigen Erfahrungen war für das durch GC/MS ge-

fundene fluorhaltige Additionsprodukt die Struktur 75 zu vermuten.Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abb.17)



75

zeigt jedoch keinerlei Signale im vinylischen Bereich,so daß die Struktur 75 ausgeschlossen werden konnte.

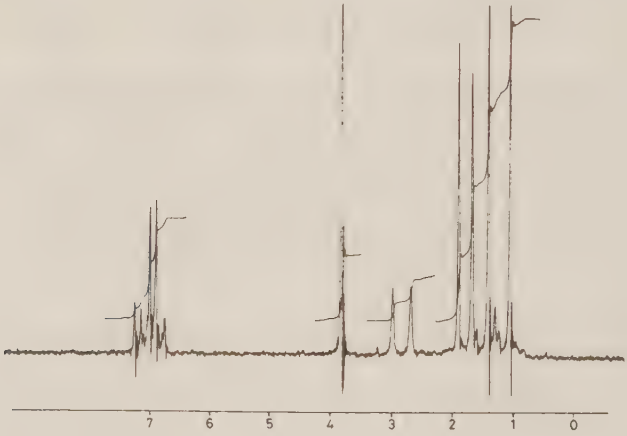
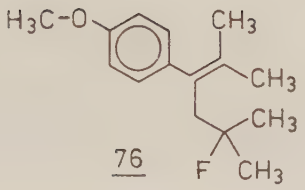


Abbildung 17: ^{1}H-NMR_Spektrum von 76 (80 MHz,$CDCl_3$)

Eine auffällige Ähnlichkeit wird beim Vergleich mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Anisyl-5-fluor-5-methyl-2-hexen(60) (Abb.11) erkennbar.Dieser Umstand spricht ganz offensichtlich für die Struktur 76.Eine weitere Bestätigung dieser Strukturzuordnung ergibt sich aus dem in Abbildung 18 dargestellten ^{13}C-NMR-Spekrtum.Wesentlich für die Strukturbestimmung sind die Kopplungen des Fluoratoms mit den be-



76

nachbarten geminalen Methylgruppen (27,2 ppm,J=24,6 Hz),der Methylengruppierung (45,5 ppm,J=23,3 Hz) und dem direkt benachbarten Kohlenstoffatom (96,8 ppm,J=167,4 Hz),sowie der Umstand,daß die Signale der übrigen beiden Methylgruppen (21,4 und 22,5 ppm) keine Aufspaltung durch eine ^{19}F-^{13}C-Kopplung erfahren.

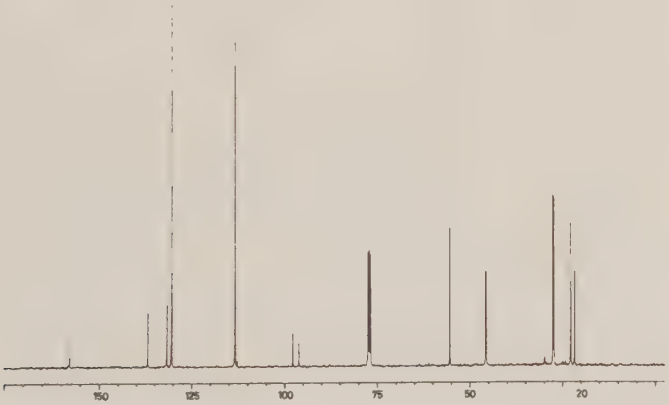
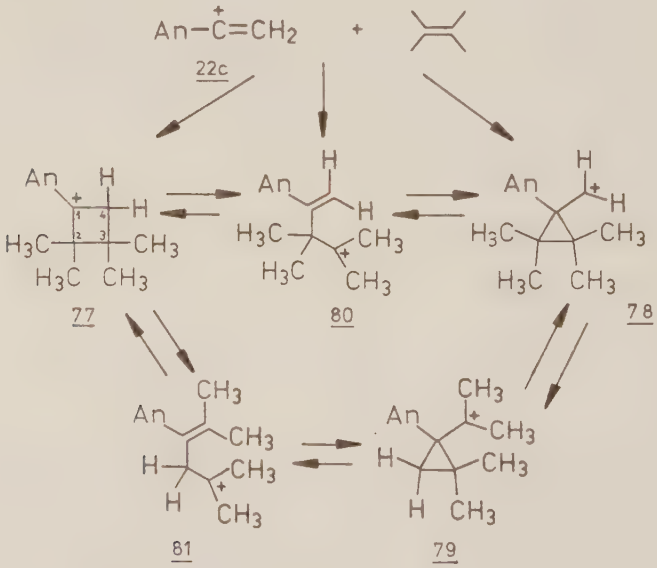


Abbildung 18 : ^{13}C-NMR-Spektrum von 76 (100 MHz,$CDCl_3$)

Die Entstehung von 3-Anisyl-2.5-dimethyl-5-fluor-2-hexen(76) aus dem Vinylkation 22c und 2.3-Dimethyl-2-buten ist nur über cyclische Zwischenstufen denkbar (Schema 18).Damit kann zwar noch keine Aussage über den Primärschritt der Cyclo-

Cycloadditionsreaktion gemacht werden,doch ist zum ersten Mal der Nachweis erbracht,daß acyclische Produkte auch bei synchronem Verlauf des Primärschrittes zu Cyclopropylmethyl- oder Cyclobutylkationen durch nachträgliche Ringöffnung entstehen können.

Schema 18



Entsprechend Schema 18 kann die Bildung des Homoallylkations 81 gleichermaßen über die Cyclopropylmethylkationen 78 und 79 oder das Cyclobutylkation 77 formuliert werden[87,88]. Bei allen bisherigen Experimenten konnten nur Homoallyl-fluoride nachgewiesen werden die sich von Kationen des Typs 80 ableiten[89].Wesentlich dafür,daß hier ausschließlich das strukturisomere Homoallylfluorid 76 auftritt,dürfte,wenn man

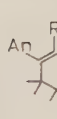
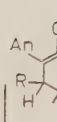
annimmt,daß die Umlagerung über das Cyclobutylkation 77 verläuft,eine relative Destabilisierung der Bindung C_2-C_3 durch die gegenseitige sterische Hinderung der vier Methylgruppen in diesem Kation sein.Dazu kommt eine im Vergleich zu 80 erhöhte Stabilität des Homoallylkations 81,da dieses die höher substituierte Doppelbindung aufweist.Eine gewisse Bedeutung könnte auch den beiden ß-Methylgruppen in 80 zukommen,da durch ihren sterischen Einfluß die Abfangreaktion dieser Kationen erschwert werden sollte.

Nicht auszuschließen ist die Bildung geringer Mengen eines vergleichbaren Homoallylfluorids bei den Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) mit 2.3-Dimethyl-2-buten (vgl. Tabelle 8).

Anzeichen für das Auftreten von 1:2-Addukten,wie sie in Analogie zu den Versuchen mit Isobuten auch hier vermutet werden konnten,wurden auch mit Silberhexafluoroantimonat nicht gefunden.Vermutlich ist die Addition eines weiteren Olefinmoleküls aufgrund des hohen Substitutionsgrades und den damit verbundenen sterischen Problemen gegenüber anderen Reaktionswegen benachteiligt.

Die Produktverteilung der Reaktionen mit 2.3-Dimethyl-2-buten ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Werte für Anisylacetylen (29a) erhebliche Fehler aufweisen können,da dieses mit Silber(I) stabile kristalline Verbindungen bildet und so,trotz Aufarbeitung mit Ammoniaklösung ein unbekannter Teil des Anisylacetylens(29a) der Analyse entzogen wird.

Tabelle 8:

	An-C≡C-R	An-CO-CH_2R					1:1-Add.*	1:1-Add.* +HF
28, R=CH_3 $AgBF_4$	5,6	2,3	3,2	70,6	11,8	-,-	-,-	-,-
35, R=H $AgBF_4$	0,8	4,5	5,5	42,7	-,-	40,6	4,0	-,-
35, R=H $AgSbF_6$	1,5	8,3	23,8	56,8	-,-	5,3	3,5	-,-

*unbekannte Struktur

4.6 Versuche mit Norbornen und Norbornadien

Bei den Reaktionen mit Norbornadien bildete sich nach Zugabe des Olefins zur Lösung von Silbertetrafluoroborat in Methylenchlorid sofort ein weißer Niederschlag, der mit Pyridin wieder teilweise in Lösung ging. Mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) erfolgte während 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur keine sichtbare Silberbromidfällung. Gaschromatographisch konnten zu diesem Zeitpunkt neben den Bromiden 28a und 28b geringe Mengen Anisylpropin(29) nachgewiesen werden.
Um eine Umsetzung zu erreichen, wurde daraufhin 10h unter Rückfluß erhitzt. Dabei kam es zu einer geringfügigen Fällung von Silberbromid. Nach GC waren danach etwa 50% des Bromids zum Eliminierungsprodukt 29 umgesetzt. Ein Additionsprodukt der Vinylkomponente mit Norbornadien war jedoch nicht ent-

standen.Ähnlich verliefen die Reaktionen mit Norbornen und 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat.Auch hier erfolgte bei Raumtemperatur keine merkliche Reaktion und nach mehrstündigem Erhitzen waren nur Anisylpropin(29) sowie die Bromide 28a und 28b nachzuweisen. Keine Veränderungen ergaben sich beim Ersatz von Silbertetrafluoroborat durch Silberhexafluoroantimonat.

Weitere Versuche wurden mit einem 1:1-Gemisch von Cyclopenten und Norbornen durchgeführt.Hier waren neben Anisylpropin(29) (>70%) und dem Z-Bromid 28b Additionsprodukte mit Cyclopenten (<15%) nachzuweisen.Additionsprodukte mit Norbornen entstanden nicht.

Ein weiterer Versuch eine Reaktion zwischen dem Vinylbromid 28 und Norbornen zu erreichen wurde unter Verwendung von Kupfer(I)triflat gemacht.

Die Darstellung von Kupfer(I)triflat×Benzol durch eine Reaktion von Kupfer(I)oxid mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Benzol ist in der Literatur beschrieben[91].Diese Darstellungsweise läßt sich auf eine Reihe von Cu(I)triflat-Olefin-Komplexe übertragen[92].Die Reaktion gleich mit dem jeweiligen Olefin durchzuführen ist günstiger,als den benötigten Komplex durch nachträglichen Austausch des Benzols darzustellen.

Ohne π-Komplexbildner ist Kupfer(I)triflat nicht stabil,es tritt sofort eine Disproportionierung ein[91].Die Komplexe mit Benzol und Olefinen sind sehr empfindlich gegen Oxidation,so daß ihre Darstellung nur unter Inertgas gelingt und am

günstigsten unmittelbar vor der weiteren Verwendung durchgeführt wird.

Für die Reaktionen mit Norbornen und 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) wurde Cu(I)oxid mit Tf_2O und Norbornen unter N_2-Atmosphäre erhitzt,bis das Cu(I)oxid gelöst war.Zur Entfernung eventuell vorhandenem Überschüssigem Tf_2O wurden alle flüchtigen Substanzen im Vakuum entfernt.Die Solvolysen mit dem so erhaltenen Kupfer(I)triflat-Norbornen-Komplex wurden dann mit 2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin als Pufferbase in der selben Weise durchgeführt wie mit den Silbersalzen.

Als Produkte wurden 1-Anisylpropin(29) und bei einigen Versuchen Oligomere des Norbornen erhalten. Produkte einer Reaktion zwischen Norbornen und dem Vinylbromid 28 wurden nicht gefunden.Eine Isomerisierung des Vinylbromids 28a zum thermodynamisch stabileren Z-Isomer 28b wurde mit Cu(I)triflat nicht beobachtet.

Wesentlich für den Verlauf der Silbersalz-katalysierten Reaktionen mit Norbornen und Norbornadien dürfte die außergewöhnlich hohe Stabilität der Silberkomplexe dieser Olefine sein (vgl.Tab.9).Die Reaktivität des zur Ionisierung der Vinylbromide notwendigen Silberions wird dadurch so reduziert,daß bei Raumtemperatur keine Reaktion eintritt.Bei erhöhter Temperatur kommt es dann zur Isomerisierung 28a → 28b und zur Eliminierung von Bromwasserstoff unter Bildung von Anisylpropin(29).

Z/E-Isomerisierungen von Vinylhalogeniden,speziell unter dem Einfluß von Silbersalzen wurden schon früher beobachtet[94].

Tabelle 9 :

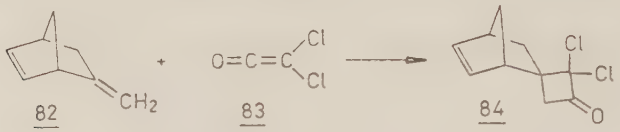
Gleichgewichtskonstante $K = [Ag(Olefin)]^+/[Ag^+][Olefin]$ verschiedener Olefine, bestimmt durch GC bei 40°C[93].

Z-2-Buten	1,4	Cycloheptен	12,8
E-2-Buten	5,4	Norbornadien	33,7
Cyclopentadien	4,6	Norbornen	62,0
Cyclopenten	7,2	2.3-Dimethyl-2-buten	0,29
Cyclohexen	3,6	Ethylvinylether	5,5 *

*bei 30°C

Sie werden mit der Reversibilität des Ionisierungsschrittes auf der Stufe eines engen Ionenpaares erklärt. Wenn nun wie im vorliegenden Fall das Silber durch gute Komplexbildner moderiert wird, sollte dieser "internal return" besonders erleichtert werden. In Konkurrenz dazu ist ebenfalls auf der Stufe eines engen Ionenpaares ein Angriff der Pufferbase auf das ß-H-Atom denkbar, was dann unter HBr-Eliminierung zur Bildung von 1-Anisylpropin(29) führt[95].
Durchschnittlich sind die Olefinkomplexe von Cu(I) stabiler als die von Ag(I)[96]. Anders als beim Silber sind aber die Stabilitätskonstanten für die Komplexe mit Norbornen und Norbornadien eher kleiner als die vergleichbarer monocyclischer Olefine[93]. Da mit Cyclohexen und Cyclopenten bei der Reaktion mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen(21) Additionsprodukte gefunden wurden[92], ist das Ausbleiben einer Reaktion mit Norbornen etwas überraschend. Verantwortlich dafür könnten sterische Probleme sein, wurde doch bei der Reaktion von

5-Methylen-2-norbornen(82) mit Dichlorketen(83) ausschließlich die Spiroverbindung(84) gefunden[97].



82 83 84

Angesichts eines Polymeranteils von über 50% bei den Versuchen mit Cu(I)triflat ist jedoch auch denkbar,daß Additionsprodukte mit Norbornen durch Polymerisation einer Analyse entzogen werden.

Die bei einigen Reaktionen aufgetretenen Norbornen-Oligomeren sind wohl eine Folge von Säurespuren.Ähnliche Nebenreaktionen wurden gelegentlich auch bei Versuchen mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen(21),Cyclohexen und Silbertetrafluoroborat beobachtet.Es kam dort unter anderem zur Bildung von 1-Cyclohexylcyclohexen[98].

4.7 Versuche mit Cyclopentadien und Isopren

Cycloadditionsreaktionen mit Cyclopentadien sind besonders im Hinblick auf eine (2+2)-oder (2+4)-Spezifität von Interesse[99].

Die Reaktionen mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen(21) und 1-Anisyl-1-brom-1-propen(28) wurden zunächst unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie mit den übrigen Olefinen. Anders als bei diesen verlief die Reaktion hier sehr stark

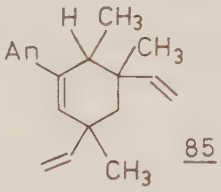
exotherm und unter starker Verfärbung des Reaktionsgemisches. Die erhaltenen dunkelgrün bis schwarz gefärbten Produkte waren teilweise von gummiartiger Konsistenz und unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.Die Durchführung der Reaktion in größerer Verdünnung oder bei verminderter Temperatur (-10 bis -30°C) brachte ebensowenig einschneidende Veränderungen,wie die Erhöhung der Pyridinkonzentration oder die Verwendung von 2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin als Pufferbase.Selbst bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel wurden keine flüchtigen Produkte erhalten.

Bei Blindversuchen wurde Cyclopentadien mit $AgBF_4$ und Pyridin in Methylenchlorid 24h gerührt,ohne daß eine Reaktion eintrat,wenn man von der Dimerisierung zum Dicylopentadien absieht.Nach diesem negativen Verlauf der Blindversuche scheidet aus $AgBF_4$ freigesetztes BF_3 als Ursache der Polymerisation aus.

Da es selbst in Pyridin als Lösungsmittel zur Polymerisation kommt,ist auch auszuschließen,daß Säurespuren dafür verantwortlich sind.In Frage kommt nur eine kationische Polymerisation mit dem Vinylkation 22 als Kettenstarter.Es liegt nahe,daß dabei ähnlich wie bei den Reaktionen mit Vinylcyclopropan oder Isobuten ein gut stabilisiertes Homoallylkation mit weiterem Cyclopentadien reagiert.Anders als dort ist in diesem Fall jedoch die Polymerisation gegenüber der Bildung von Cyclohexenderivaten begünstigt.

Für einen solchen Verlauf sprechen auch die Ergebnisse von Versuchen mit Isopren und 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen

(21).Hier kommt es nach GC/MS zur Bildung von zwei 1:2-Addukten,denen mit hoher Wahrscheinlichkeit Strukturen vom Typ 85 zukommen.



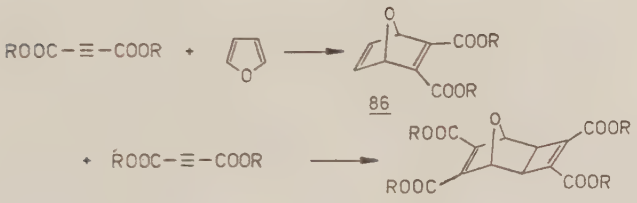
85

Auf eine Isolierung und spektroskopische Identifizierung wurde angesichts der geringen Ausbeute von zusammen 12% der füchtigen Produkte bei einem Polymeranteil von 70-80% verzichtet.Den Hauptteil der flüchtigen Produkte stellte das 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (23a).Mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann die Bildung von 1:1-Addukten.

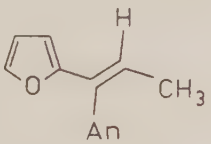
4.8 Versuche mit Furan

Nachdem Cyclopentadien infolge seiner zu hohen Reakivität zur Prüfung der Frage,ob Vinylkationen mit Dienen auch unter (2+4)-Cycloaddition reagieren,ungeeignet war,wurden Versuche mit dem weniger reaktiven Furan durchgeführt.
Aufgrund seiner relativ geringen Delokalisierungsenergie liegen die Eigenschaften von Furan im Grenzbereich zwischen Aromaten und Dienen[100].Der Diencharakter dokumentiert sich vor allem in dem glatten Verlauf einer Vielzahl von Diels-Alder-Reaktionen mit Furan[101].So entsteht zum Beispiel mit Acetylendicarbonsäureestern ausschließlich das (4+2)-Cycloaddukt 86,das unter geeigneten Bedingungen dann unter(2+2)-

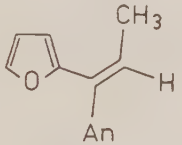
Cycloaddition mit weiterem Ester reagieren kann[102].



Beispiele thermischer (2+2)-Cycloadditionen mit Ketenen oder ähnlichen Enophilen sind dagegen nicht bekannt.
Bei den Reaktionen mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) und Silbertetrafluoroborat wurden dann zwei 1:1-Addukte erhalten. Sie konnten als Produkte einer elektrophilen Substitution des Furan durch das intermediäre Vinylkation 22b identifiziert werden.

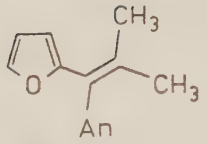


87a



87b

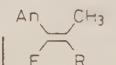
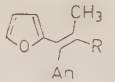
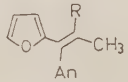
Die Strukturzuordnung basiert auf einer Untersuchung durch MS sowie ^{1}H-und ^{13}C-NMR-Spektroskopie (Abb.29 und 30).
Produkte einer Cycloadditionsreaktion,fluorhaltige Additionsprodukte oder 1:2-Addukte entstanden nicht.
Den gleichen Verlauf nahm die Reaktion mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21). Hier entstand in nahezu quantitativer Ausbeute das 1-Anisyl-1-(2-furyl)-2-methyl-1-propen (88).



88

Die genaue Produktverteilung der Reaktionen mit Furan ist in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10 :

	An–≡–CH_3				
28 (R=H)	1,9	-,-	16,6	65,6	15,3
21 ($R=CH_3$)	-,-	0,5	-,-	99,5	-,-

Der Reaktionsverlauf mit Furan entspricht damit dem bei der Umsetzung α-arylsubstituierter Vinylhalogenide mit Aromaten wie Benzol oder Anisol in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat oder ähnlichen Silbersalzen.Auch bei diesen Reaktionen wurden in hohen Ausbeuten die jeweiligen Substitutionsprodukte erhalten[103].

4.9 Versuche mit Ethylvinylether

Vinylether sind sehr elektronenreiche Olefine und haben sich aus diesem Grund als ausgezeichnete Ketenophile erwiesen[104]. Nach den bisherigen Erfahrungen mit Vinylkationen war außer einer Keten analogen (2+2)-Cycloaddition auch die Bildung

von 1:2 - Addukten oder gar eine Reaktion am Sauerstoff zu erwarten [61].

Reaktionen mit Ethylvinylether wurden mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen 28 und Silbertetrafluoroborat durchgeführt. Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionen zeigte, daß neben dem Vinylbromid 28b und 1-Anisylpropin 29 eine weitere Verbindung entstanden war. Sie trat im Gaschromatogramm in Form eines sehr breiten Peaks in Erscheinung. Durch GC/MS wurde für diese Substanz eine Molekülmasse von 250 gefunden, was weder einem 1:1- noch einem 1:2-Addukt entspricht. Durch Säulenchromatographie wurde die Substanz isoliert und spektroskopisch untersucht. Entsprechend einem 1:2-Addukt zeigte das Massenspektrum nun einen M^+-Peak von 290. Im ^1H-NMR-Spektrum (Abb.19) waren neben den typischen Signalen der Anisylgruppe (7,05 und 3,8 ppm) etherische Methyl-oder Methylengruppen (3,3-4,1 ppm) und ein vinylisches Proton (5,9 ppm) zu erkennen. Das ^1H- und besonders das ^{13}C-NMR-Spektrum

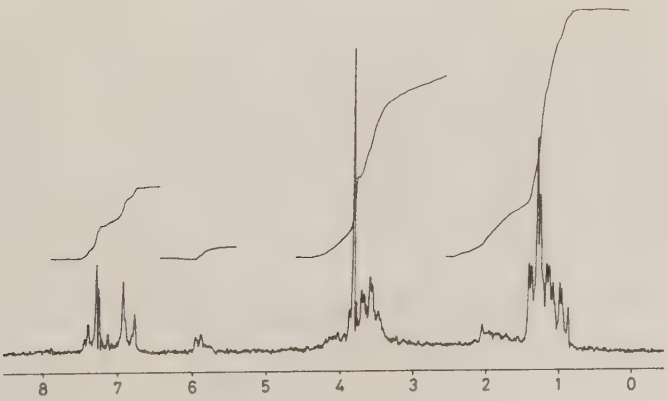


Abbildung 19: ^1H-NMR-Spektrum von 90 (60 MHz, $CDCl_3$)

ließen jedoch vermuten,daß keine einheitliche Substanz vorlag.Aus diesem Grund wurde,obwohl das Kapillar-GC nur eine Substanz in Form des schon erwähnten stark verbreiterten Peaks anzeigte,versucht,durch präparative Gaschromatographie eine einheitliche Substanz zu erhalten.Dies gelang,wenn auch anders als erwartet.Gefunden wurde eine Substanz,die im Kapilar-GC einen scharfen Peak zeigte und ein völlig verändertes Protonenspektrum (Abb.20) aufwies.Neben den Signalen

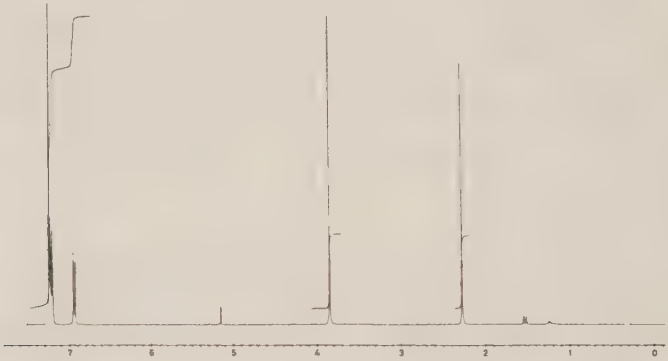
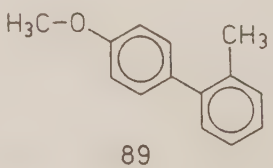


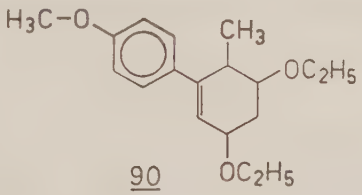
Abbildung 20 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 89 (90 MHz,$CDCl_3$)

der Anisylgruppe sind nur noch Signale im aromatischen Bereich und das Singulett einer Methylgruppe zu erkennen.Das Massenspektrum war nun mit dem zu Beginn durch GC/MS erhaltenen identisch.Aufgrund dieser Befunde und eines ^{13}C-Spektrums (Abb.31) kommt für diese Substanz nur die Struktur 89 in Frage.



89

Offensichtlich wird bei der Reaktion des Vinylkations 22b mit Ethylvinylether ein Gemisch verschiedener Isomere der Struktur 90 gebildet.Diese spalten bei thermischer Belastung, also auch bei der gaschromatographischen Untersuchung,unter Ausbildung des aromatischen π-Elektronensextetts zwei Moleküle Ethanol ab.Dadurch entsteht das Biphenylderivat 89.Da alle Isomere 90 während der gaschromatographischen Analyse zum gleichen Produkt umgewandelt werden und durch flüssigkeitschromatographische Methoden keine Trennung zu erreichen war,ist zur Zeit keine genaue Aussage über Anzahl und Stereochemie der Isomeren möglich.Aufgrund der Integration des vinylischen Signals im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.19) ist jedoch sicher,daß die Lage der Doppelbindung bei allen Isomeren mit der in 90 übereinstimmt.



90

Der Vergleich mit den Cyclohexenderivaten 41,die bei der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) mit Vinylcyclopropan erhalten wurden,legt die Vermutung nahe,daß auch hier die bei drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglichen vier Enantiomerenpaare gebildet wurden.
Der Reaktionsverlauf sollte weitgehend mit dem in Schema 15 für die Reaktionen mit Vinylcyclopropan formulierten übereinstimmen.

Tabelle 11 zeigt die Produktverteilung bei den Reaktionen mit Ethylvinylether.Zum Vergleich sind die entsprechenden Ergebnisse mit Vinycyclopropan gegenübergestellt.

Tabelle 11:

Olefin	An–≡–CH_3	An–C(=O)–C_2H_5	An, H / Br, CH_3	An, CH_3, R, R
	22,5	1,7	6,4	66,5
	9,2	1,1	2,5	85,8

Die relativ hohen Anteile von 1-Anisylpropin (29) bei den Versuchen mit Ethylvinylether sind möglicherweise auf eine Erhöhung der Basenkonzentration durch 2.6-Lutidin zurückzuführen,da der Ethylvinylether zur Stabilisierung mit 3% Lutidin versetzt war.

5 Konkurrenzexperimente

Konkurrenzexperimente wurden durchgeführt,um nähere Informationen über den Zusammenhang zwischen der Struktur der Olefine und ihrer Reaktivität den intermediären Vinylkationen gegenüber zu erhalten.

Dazu wurden jeweils 1:1-Gemische zweier Olefine mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat umgesetzt.Als Pufferbase wurde Pyridin verwendet.Die Auswertung erfolgte gaschromatographisch über eine Integration der Peakflächen.Verglichen wurden jeweils die Summen aller

Folgeprodukte der beiden Olefine.Zur vereinfachten Darstellung wurde die Gesamtfläche der Peaks auf 100 normiert. Produkte die ohne Beteiligung der Olefine zustande kommen, wie zum Beispiel 1-Anisylpropin (29) ,wurden nicht berücksichtigt. Geringfügige Unterschiede der Responsefaktoren der einzelnen Produkte beim FID wurden vernachlässigt (vgl. 4.1).

Auf vergleichende Untersuchungen von gasförmigen Olefinen wurde verzichtet,da aufgrund von Dosierungsproblemen keine reproduzierbaren Versuchsbedingungen zu erreichen waren.

Sowohl mit den Gemischen von Vinylcyclopropan mit Cyclopenten und Cyclohexen,als auch mit dem Gemisch von Ethyl-vinylether mit Cyclopenten wurden entgegen ursprünglicher Befürchtungen keine gekreuzten 1:2-Addukte gefunden.Es entstanden ausschließlich die schon bekannten 1:1-Addukte mit den cyclischen Olefinen neben den 1:2-Addukten mit Vinylcyclopropan und Ethylvinylether.

Nicht ganz auszuschließen ist die Bildung gekreuzter 1:2-Addukte bei den Versuchen mit Vinylcyclopropan und 2.3-Dimethyl-2-buten.Hier wurden bei der gaschromatographischen Analyse zwei Produkte (2%) gefunden,bei denen es sich um gekreuzte 1:2-Addukte handeln könnte.Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

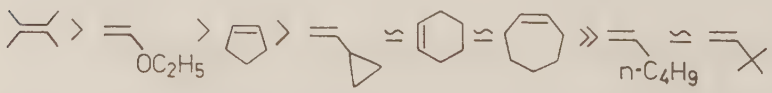
Die Ergebnisse der Konkurrenzexperimente sind in Tabelle 12 zusammen gefaßt.

Obwohl die Ergebnisse beim direkten Vergleich zweier Olefine nicht exakt mit dem indirekten Vergleich übereinstimmen, kann für die Reaktivität der untersuchten Olefine doch

Tabelle 12 :

a	b	Σ Prod. a	Σ Prod. b
		69,0	31,0
		66,2	33,8
		48,6	51,4
		45,3	54,7
		76,3	23,7
		100,0	-,-
		100,0	-,-
		16,7	83,3
		32,4	67,6
		94,1	5,9

die folgende Reihenfolge aufgestellt werden :



Auszuschließen ist,daß die gefundenen Reaktivitätsabstufungen nur auf Effekte des verwendeten Silbersalzes zurückgehen. Dies wird beim Betrachten der Stabilitätskonstanten der entsprechenden Silber-Olefin-Komplexe deutlich (vgl.Tabelle 9). Näherliegend ist die Annahme eines Zusammenhangs zwischen der strukturabhängigen Reaktivität und dem Mechanismus des Pri-

märschrittes.

Leider liegen keine ähnlichen Untersuchungen mit anderen Enophilen wie zum Beispiel Ketenen vor,so daß Vergleiche der strukturabhängigen Reaktivität der Olefine und damit Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion nur schwer möglich sind.Weiter erschwert werden solche Vergleiche durch sich widersprechende Literaturangaben.So wird von 2.3-Dimethyl-2-buten,dem reaktivsten Olefin im Rahmen der vorliegenden Untersuchung,einerseits berichtet,daß mit Ketenen keine oder nur sehr geringe Mengen Cycloadditionsprodukte erhalten wurden,während nach anderen Untersuchungen die Reaktion mit Dichlorketen (83) in 75% Ausbeute das entsprechende Cyclobutanon ergibt [97].

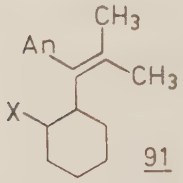
Eine eingehendere Betrachtung der Ergebnisse der Konkurrenzexperimente erfolgt im Rahmen der Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen.

6 Unabhängige Erzeugung von Reaktionszwischenstufen

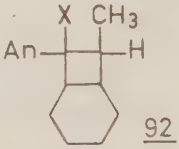
Um Kationen,deren Auftreten im Reaktionsverlauf der Cycloadditionsreaktionen vermutet wird,unabhängig zu erzeugen, wurde versucht,geeignete Vorläufer darzustellen.Geeignete Vorläufer in diesem Zusammenhang sind vor allem Verbindungen,die unter den Reaktionsbedingungen der Cycloadditionsreaktionen,also mit Silbersalzen in inerten Lösungsmitteln unter Ausbildung von Kationen solvolysieren.

Da diese Versuche schon in der Anfangsphase der Arbeit be-

gonnen wurden und zu diesem Zeitpunkt die Reaktionen mit Cyclohexen als Olefinkomponente am intensivsten untersucht waren, fiel die Wahl auf ein Homoallylderivat 91 und ein Cyclobutylderivat 92.



91



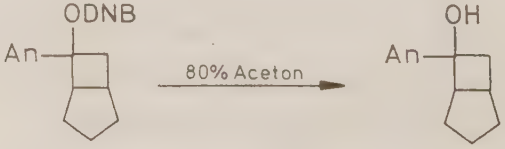
92

a: X = Br
b: X = Cl
c: X = OTos

Von vergleichenden Untersuchungen der Solvolysen von 91 und 92, sowie der entsprechenden Cycloadditionsreaktionen wurden Informationen speziell im Hinblick auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen Cyclobutyl-und Homoallylkationen 30 und 31 erwartet.

30 31

Nach vorliegenden solvolytischen Untersuchungen an anisyl-substituierten Cyclobutylderivaten war die Frage nach der Möglichkeit eines solchen Gleichgewichtes eher zu verneinen[105].

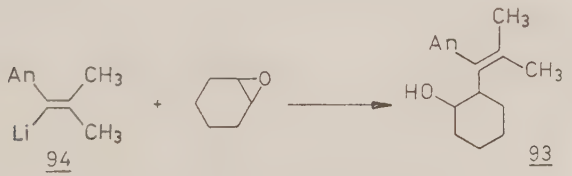


Damit mußte ursprünglich davon ausgegangen werden,daß ein synchroner Verlauf der Cycloadditionsreaktion unter Ausbildung eines Cyclobutylkations ausschließlich cyclische Produkte liefert,während bei einer Reaktion über ein Homoallylkation sowohl cyclische als auch offenkettige Produkte auftreten.

Die erwähnten Solvolysen von Cyclobutylderivaten wurden allerdings in einem Lösungsmittel vergleichsweise hoher Nucleophilie durchgeführt.Da aber mit steigender Nucleophilie des Lösungsmittels die Lebensdauer und die Umlagerungstendenz der primär gebildeten Kationen stark abnimmt, war nicht auszuschließen,daß unter den äußerst schwach nucleophilen Bedingungen der Cycloadditionsreaktionen eine Umlagerung zum Homoallylsystem doch möglich ist.

Darstellung von 2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexanol (93)

Der günstigste Weg zur Darstellung von Homoallylhalogeniden führt über den entsprechenden Alkohol.Dieser sollte durch eine Addition der Lithiumverbindung 94 an Cyclohexenoxid



94 93

dargestellt werden.Dazu wurde 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) in THF mit n-Butyllithium umgesetzt und anschließend Cyclohexenoxid zugegeben.

Als Produkte wurden 1-Anisyl-2-methyl-1-propen und 3-Anisyl-2-methyl-2-hepten isoliert.Der Alkohol 93 entstand nur in Spuren.Durch Variation der Reaktionsbedingungen und die Verwendung anderer Lösungsmittel waren keine wesentlich günstigeren Ergebnisse zu erzielen.Erst durch Verwendung von tert-Butyllithium,das praktisch keine Kopplungsprodukte ergibt, konnte der Alkohol 93 in 50% Ausbeute erhalten werden.
Als Nebenprodukt wurde hauptsächlich das 1-Anisyl-2-methyl-1-propen erhalten,das durch Reaktion der Lithiumverbindung 94 mit Protonen aus dem Lösungsmittel oder dem Cyclohexenoxid zustandekommt.

Darstellung von 1-Anisyl-1-(2-bromcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91a)

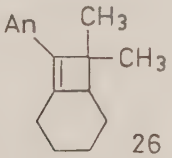
Zur Darstellung des Bromids wurde der Alkohol 93 sowohl mit Triphenylphosphin und Brom in Acetonitril[106],als auch mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan in Ether[107] umgesetzt. Bei beiden Verfahren wurde das Bromid 91a in mäßiger Ausbeute erhalten.Mit erheblichen Schwierigkeiten war jedoch die Abtrennung von Triphenylphosphin,Triphenylphosphinoxid, Tetrabrommethan,Bromoform und einigen Nebenprodukten verbunden,so daß das Bromid nicht in befriedigender Reinheit erhalten werden konnte.

Darstellung von 1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b)

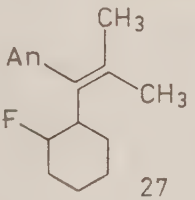
Alternativ zum Bromid kam die Darstellung eines Chlorids 91b in Betracht.Dazu wurde der Alkohol 93 mit Thionylchlorid in Pyridin[108] und parallel dazu mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff[109] umgesetzt.Mit Triphenylphosphin in CCl_4, wurde das Chlorid in 60% Ausbeute erhalten,doch gab es auch hier Schwierigkeiten bei der Isolierung.Da bei der Umsetzung mit Thionylchlorid in Pyridin außer dem gewünschten Chlorid 91b nur polymere Produkte gebildet wurden,die sich leicht durch Säulenchromatographie über Kieselgel abtrennen ließen, wurde letztlich diese Methode bevorzugt.Die Ausbeute betrug hier 56%.

Solvolyse von 1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b)

Die Solvolyse wurde mit Silbertetrafluoroborat in Cyclohexen als Lösungsmittel und Pyridin als Pufferbase bei Raumtemperatur durchgeführt.Die Bedingungen waren damit identisch mit denen der Cycloadditionsreaktion mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) und Cyclohexen[61].Bei diesen Versuchen



26



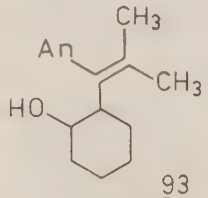
27

waren der Bicyclus 26 und das Homoallylfluorid 27 im Verhältnis 12:1 entstanden (vgl.Abschnitt 1.6).Die Solvolyse von

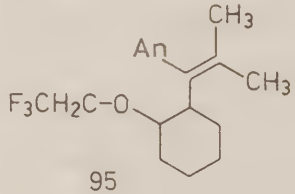
91b ergab nach der gaschromatographischen Analyse die gleichen Produkte.Der Anteil des Homoallylfluorids 27 war jedoch deutlich höher als bei der Cycloadditionsreaktion.Die Produkte 26 und 27 entstanden hier im Verhältnis 6:1 .

Darstellung und Solvolyse von 2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexyltosylat 91c

Um zu prüfen,ob die bei der Solvolyse des Chlorids 91b beobachtete Homoallylumlagerung auch in einem Lösungsmittel mit höherer Nucleophilie auftritt,wurde das Tosylat 91c durch Umsetzung des Alkohols 93 mit Tosylchlorid in Pyridin dargestellt[110] und in 80% TFE mit Triethylamin als Pufferbase bei 70°C solvolysiert.Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden.
Als Produkte wurden der Alkohol 93 und ein Trifluorethylether gefunden,dem nach einem durch GC/MS erhaltenen Massenspektrum mit hoher Wahrscheinlichkeit die Struktur 95 zukommt.Hinweise auf umgelagerte Produkte wurden nicht gefunden.



93



95

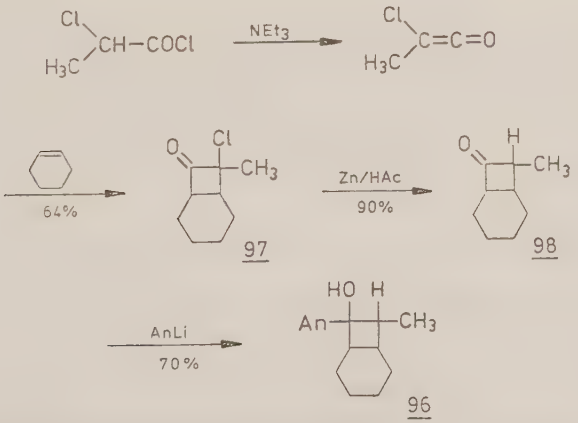
Darstellung von 7-Anisyl-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-ol(96)

Durch eine (2+2)-Cycloaddition von Chlormethylketen an Cyclohexen wurde 8-Chlor-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-on (97) dar-

gestellt.Das dafür benötigte Keten wurde in situ mit Triethylamin aus α-Chlorpropionsäurechlorid hergestellt[111].Aus 97 wurde durch Reduktion mit Zink in Eisessig 8-Methylbicyclo(4.2.0)octan-7-on (98) erhalten.Die exo-und endo-Isomeren entstanden im Verhältnis von 1:4 .Bei der Destillation über eine Spaltrohrkolonne wurde das endo-Produkt auf maximal 95% angereichert.

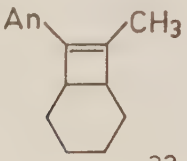
Versuche,das Keton 98 durch eine Grignard-Reaktion mit Anisylmagnesiumbromid zum Alkohol 96 umzusetzen,brachten nur minimale Ausbeuten,während die Reaktion mit Anisyllithium, das aus p-Bromanisol mit n-Butyllithium erhalten wurde,in einer Ausbeute von 70% den Alkohol 96 ergab (Schema 19).

Schema 19:

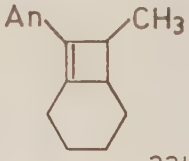


Versuche zur Darstellung von 7-Anisyl-7-brom-8-methylbicyclo (4.2.0)octan (92a) und 7-Anisyl-7-chlor-8-methylbicyclo (4.2.0)octan (92b)

Versuche,den Alkohol 96 in das Bromid 92a oder das Chlorid 92b zu überführen wurden mit Thionylchlorid in Pyridin,mit Triphenylphosphin und Brom in Acetonitril sowie mit Triphenylphosphin in Tetrachlormethan und Triphenylphosphin und Tetrabrommethan in Ether durchgeführt.Eines der Halogenide 92a oder 92b wurde jedoch bei keiner der Reaktionen gefunden. Neben polymeren Produkten entstanden vor allem die Eliminierungsprodukte 32 und 33b .



32



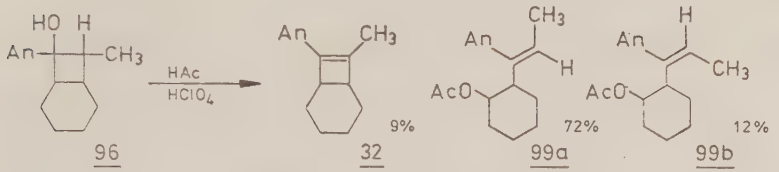
33b

Da die angewandten Methoden zu den schonendsten Verfahren für die Darstellung von Halogeniden zählen und dennoch praktisch nur Eliminierungsprodukte erhalten wurden,erschienen weitere Versuche eines der Halogenide darzustellen wenig sinnvoll.

Solvolyse des Alkohols 96

Die Erzeugung des Cyclobutylkations 30 unter den Bedingungen der Cycloadditionsreaktionen war somit nicht möglich.Dennoch erschien es interessant dieses Kation unter anderen Bedingungen zu erzeugen,um zu untersuchen,ob eine Ringöffnung zum Homoallylsystem in diesem Fall überhaupt auftritt. Dazu wurde der Alkohol in Eisessig mit 5% Perchlorsäure bei 50°C 30 Minuten solvolysiert[112].Nach der Aufarbeitung wurden

als Produkte die offenkettigen Acetate 99a und 99b sowie der Bicyclus 32 erhalten.



96 32 99a 99b

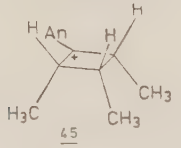
Obwohl das ursprüngliche Ziel,die unabhängige Erzeugung der Homoallyl-und Cyclobutylkationen 30 und 31 unter den Bedingungen der Cycloadditionsreaktionen nur teilweise erreicht wurde,waren die Versuche doch unter verschiedenen Aspekten aufschlußreich.So ist der Umstand,daß die Darstellung der Cyclobutylhalogenide 92a und 92b nicht möglich war,ein Hinweis darauf,daß das Ausbleiben von Cycloadditionsprodukten bei den von GRIESBAUM [53] mit Phenylacetylen durchgeführten Versuchen (vgl. Abschnitt 1.5 ,Seite 10) nicht auf das Ausbleiben einer Cycloadditionsreaktion,sondern auf die Instabilität arylsubstituierter Cyclobutylhalogenide zurückzuführen ist.

Bei der Solvolyse des Chlorids 91b ist der gegenüber der entsprechenden Cycloadditionsreaktion etwa verdoppelte Anteil des Homoallylfluorids 27 von Interesse,denn dieses Ergebnis darf als Indiz dafür gewertet werden,daß der Primärschritt dieser Cycloadditionsreaktion nicht unter Bildung eines Homoallylkations,also nicht stufenweise verläuft.

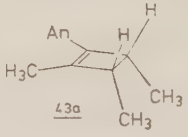
7 Diskussion

Ein wesentlicher Aspekt bei der Untersuchung von Cycloadditionsreaktionen ist die Prüfung einer möglichen Stereospezifität[1].Hinweise auf eine Stereospezifität der Cycloadditionsreaktionen mit Vinylkationen sind bei einer Reihe von Versuchen aufgetreten.Das auffälligste Beispiel dafür ist die ausschließliche Bildung des cis-Cyclobutenderivats 43a bei der Reaktion von Z-2-Buten mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28).

Diese Stereospezifität ist nur denkbar,wenn als Zwischenstufe das all-cis-Cyclobutenylkation 45 durchlaufen wird.



45

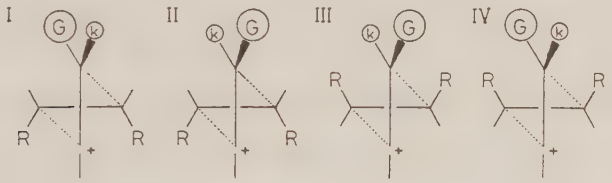


43a

Damit verläuft die Cycloaddition unter Konfigurationserhaltung im Bezug auf die Olefinkomponente.Gleichzeitig zeigt sich eine endo-Spezifität der Reaktion, das bedeutet hier, daß bei Cycloadditionen von Vinylkationen mit verschieden großen ß-Substituenten,wie sie bei Reaktionen mit 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) auftreten,der größere Substituent auf der höher substituierten Seite des Vierrings zu liegen kommt (vgl. Abschnitt 1.2).

Eine solche endo-Spezifität,es gibt in diesem Zusammenhang auch die Formulierung "masochistic steric effect",ist ein typisches Merkmal synchroner Cycloadditionsreaktionen[9].

Als Folge des bei Synchronreaktionen sterisch sehr anspruchsvollen Übergangszustands wird bei einem hinreichenden Größenunterschied der Substituenten ausschließlich dasjenige Produkt gebildet,bei dem im zugehörigen Übergangszustand raumerfüllende Substituenten die größtmögliche Entfernung zueinander aufweisen.Im Falle einer synchronen (2+2)-Cycloaddition eines Vinylkations mit einem cis-Olefin sind vier elektronisch erlaubte Anordnungen der Reaktanten möglich[6,10].

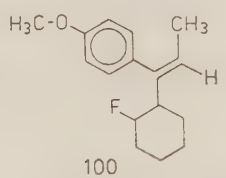


Es wird sofort deutlich,daß die zum endo-Produkt führende Anordnung II die größte Entfernung der Substituenten ermöglicht und damit die günstigste ist.

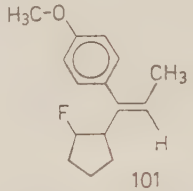
Eine Stereospezifität im Sinne einer syn-Addition bezüglich der Olefinkomponente wurde auch schon in Fällen beobachtet, für die aufgrund weiterer Befunde ein stufenweiser Verlauf gesichert ist[1].Sie ist damit eine notwendige,jedoch noch keine hinreichende Bedingung für den synchronen Verlauf einer Cycloadditionsreaktion.Die beobachtete endo-Spezifität ist dagegen nur bei einem synchronen Verlauf der Reaktion zu erwarten.

Bei einigen Reaktionen kam es zur Bildung von Homoallyl-fluoriden.Bemerkenswert ist,daß bei den Reaktionen mit

1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) keine Homoallylfluoride mit einer E-Konfiguration der Doppelbindung gefunden wurden. Alle,auch die schon im Rahmen der Diplomarbeit bei Reaktionen mit Cyclohexen und Cyclopenten gefundenen Homoallylfluoride besitzen eine Z-Konfiguration an der Doppelbindung.

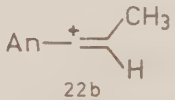


100



101

Hier kann man einwenden,daß ein Angriff des Olefins auf der sterisch weniger gehinderten Seite des Vinylkations 22b nicht weiter überraschend ist.Dagegen sprechen Untersuchungen über die Abfangreaktion solcher Vinylkationen durch

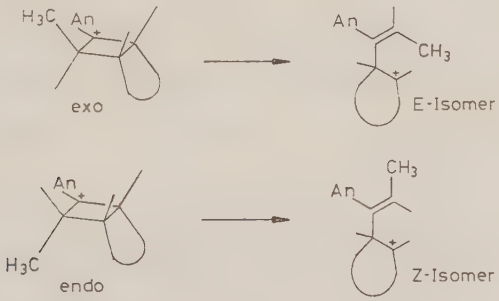


22b

Nucleophile.Bei allen Reaktionen dieser Art wurden Z/E-Gemische erhalten[114].Beispiele dafür finden sich auch im Rahmen dieser Arbeit bei den Reaktionen von 28 mit Furan oder bei der Addition von HBr an Anisylpropin.
Zwanglos erklärbar ist die beobachtete Stereospezifität, wenn im ersten Schritt eine synchrone (2+2)-Cycloaddition angenommen wird und die Bildung der Homoallylzwischenstufe durch disrotatorische Ringöffnung des primär gebildeten Cyclobutylkations erfolgt[113].Da bei der Ringöffnung immer jene Drehrichtung bevorzugt ist,bei der kleinere Substi-

tuenten nach innen rotieren,entstehen mit acyclischen Olefinen stets Homoallylkationen mit Z-Konfiguration.Anders

bei den bicyclischen Cyclobutylkationen (Abb.unten),hier erfolgt die Ringöffnung zwangsläufig so,daß der ankondensierte Ring nach außen rotiert. Man erhält somit aus Bicyclen mit endo-ständiger Methylgruppe Homoallylderivate mit Z-Konfiguration,während mit exo-ständiger Methylgruppe die Ringöffnung zu Produkten mit E-Konfiguration führt.



Dies wird auch durch den Verlauf der Acetolyse des bicyclischen Alkohols 96 bestätigt.Da sowohl endo-wie exo-Isomere des Alkohols vorlagen,führt die Ringöffnung hier zu einem Gemisch von Z-und E-Homoallylacetaten 99a und 99b.
Wenn man nun annimmt, daß die offenkettigen Produkte durch Ringöffnung primär gebildeter Cyclobutylkationen zustande kommen,erhebt sich die Frage,ob tatsächlich freie Homoallyl-

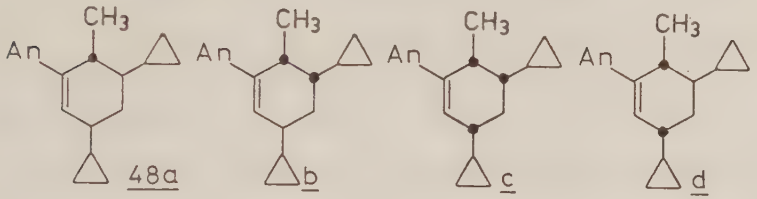
kationen mit einer hinreichend langen Lebensdauer auftreten, um von einem Gleichgewicht zwischen den Kationen ausgehen zu können.Dies erscheint besonders nach den Ergebnissen der Solvolysen des Homoallylchlorids 91b eher unwahrscheinlich. Beim Vorliegen eines echten Gleichgewichts sollte die Produktverteilung unabhängig sein vom Einstieg in das System. Beobachtet wurde dagegen eine deutliche Zunahme der offenkettigen Produkte,wenn der Einstieg durch eine Solvolyse des Homoallylchlorids 91b erfolgt (vgl.Abschnitt 6).

Auch eine Abschätzung der relativen Stabilität der Kationen fällt eindeutig zugunsten des Cyclobutylkations aus,wenn nicht besondere Substituenten die Homoallylzwischenstufe stabilisieren.Im Normalfall sollten damit merkliche Konzentrationen freier Homoallylkationen nicht auftreten. Näherliegend ist ein mehr oder weniger konzertierter Verlauf von Ringöffnung und Abfangreaktion,zumal so auch das Ausbleiben von Homoallylderivaten bei Abwesenheit geeigneter Nucleophile zu erklären ist.

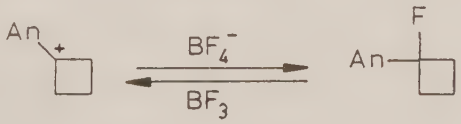
Ein anderer Verlauf ist mit Vinylcyclopropan und Ethylvinylether anzunehmen.Hier wird die Homoallylzwischenstufe ähnlich gut stabilisiert wie das Cyclobutylkation,so daß unter Berücksichtigung der Ringspannung im Cyclobutylkation die die Annahme eines Gleichgewichts zulässig erscheint.

Das Auftreten freier Homoallylkationen bei diesen Reaktionen dürfte auch für den vollständigen Verlust der sonst beobachteten Stereospezifität verantwortlich sein.Man erhält, das konnte am Beispiel der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) mit Vinylcyclopropan gezeigt werden,annähernd

gleiche Mengen der vier möglichen stereoisomeren Cyclohexenderivate.



Noch nicht weiter beachtet wurde bisher,daß bei keiner der Cycloadditionsreaktionen Cyclobutylfluoride aufgetreten sind. Angesichts der mit Silbertetrafluoroborat und in einigen Fällen auch mit Silberhexafluoroantimonat gleichzeitig auftretenden Bildung von Homoallylfluoriden erscheint dies überraschend.Erklärbar wird dieses Phänomen,wenn aufgrund der hohen Stabilität arylsubstituierter Cyclobutylkationen eine Reversibilität der Abfangreaktion dieser Kationen durch BF_4^- angenommen wird.



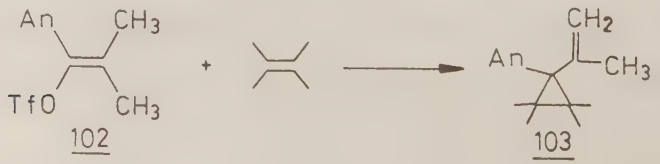
Dies könnte bedeuten,daß sowohl Cyclobutyl-wie Homoallylkationen eine schnelle Abfangreaktion durch BF_4^- erfahren, daß aber nur die Bildung der stabilen Homoallylfluoride zu bleibenden Ergebnissen führt.
Keine eindeutigen Hinweise auf den Reaktionsmechanismus ergeben sich aus den Resultaten der Konkurrenzexperimente.

Für einen Primärschritt in Form einer Synchronreaktion sprechen die Versuche jedoch insofern,als bei einer Reaktion über Homoallylzwischenstufen eine andere Reaktivitätsabstufung erwartet werden sollte.

Bei einer elektrophilen Addition ist der entscheidende Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit die Nucleophilie der Olefine und diese sollte bei Ethylvinylether und Vinylcyclopropan deutlich größer sein als bei den übrigen untersuchten Olefinen.Dafür spricht auch,daß mit Gemischen von Cyclopenten und Vinylcyclopropan keine gekreutzten 1:2-Addukte auftreten. Offensichtlich werden die im Reaktionsverlauf auftretenden Homoallylkationen 51 (vgl.Schema 15),trotz der deutlich höheren Reaktivität von Cyclopenten gegenüber von Vinylkationen (vgl.Tab.12),nur durch das nucleophilere Vinylcyclopropan abgefangen.

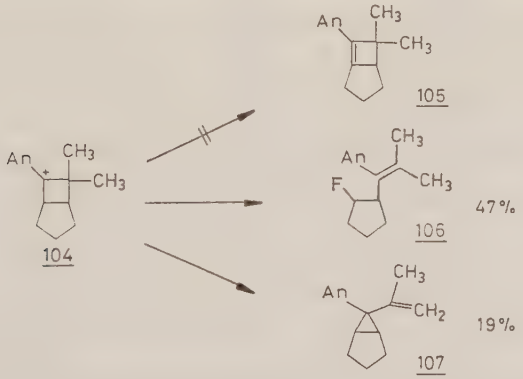
Unklar bleibt dagegen inwiefern cheletrope Reaktionen über Cyclopropylmethylzwischenstufen eine Rolle spielen.

Das schwerwiegendste Argument gegen die von GOMPPER[65] vorgeschlagene cheletrope Reaktion war bisher,daß bei keiner der bekannten Cycloadditionsreaktionen mit Vinylkationen Produkte mit Dreiringstruktur gefunden wurden (vgl.Abschnitt 1.5 und 1.6). Im Zusammenhang mit den Reaktionen von 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) und 1-Anisyl-1-bromethen (35) bleibt dieses Argument auch bestehen.Bei den von HARDER[92] durchgeführten Reaktionen des Vinyltriflats 102 mit Cyclo-



102 103

penten,Cyclohexen,Cyclohepten und 2-Buten wurden jedoch vorwiegend Produkte mit Dreiringstruktur gefunden.
In diesem Zusammenhang konnte er auch zeigen,daß bei der Silbersalz katalysierten Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) mit Cyclopenten ebenfalls Dreiringprodukte auftreten.
Anders als bei den Reaktionen mit dem Triflat 102 läßt sich der Reaktionsverlauf mit dem Vinylbromid 21 und Cyclopenten relativ einfach erklären,da hier aus Spannungsgründen die Bildung eines Cyclobutens ausgeschlossen ist und somit ein Ausweichen des Systems erzwungen wird.



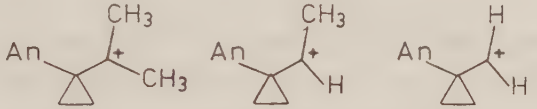
Die Annahme daß die Reaktion auch in diesem Fall über eine Cyclobutylzwischenstufe verläuft und damit der geänderte Verlauf ausschließlich darauf beruht,daß die Cyclobutylkationen 104 nicht zu Cyclobutenen abreagieren können, liegt nach dem Verlauf der Reaktionen des Vinylbromids 21 mit Cyclohexen und Cyclohepten,sowie der Reaktion von 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) mit Cyclopenten,Cyclohexen und Cycloheptan nahe (vgl.Abschnitt 1.6).

Interessant im Hinblick auf die Rolle des Silbers ist die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs mit dem Triflat 102 von der Anwesenheit von Silbersalzen.Während in Abwesenheit von Silbersalzen vorwiegend Dreiringprodukte entstehen,bilden sich in Gegenwart von Silbersalzen bevorzugt die von den Reaktionen der Bromide bekannten Cyclobutenderivate.Auszuschließen ist dabei eine nachträgliche Umlagerung der Cyclopropylvinylderivate 103 unter dem Einfluß der Silbersalze. Dies konnte durch Vergleichsexperimente gezeigt werden. Denkbar ist ein Einfluß des Silbers auf den Primärschritt der Reaktion durch Komplexbildung mit den Edukten.So hängt zum Beispiel die photochemische Dimerisierung von Norbornen in einer (2+2)-Cycloaddition ganz entscheidend von der Anwesenheit eines Metallions wie Silber(I) ab.In diesem Zusammenhang wird verschiedentlich von einer Templatfunktion des Metallions gesprochen [91,96].

Da es sich bei den Produkten der Cycloadditionsreaktionen durchgehend um ungesättigte Verbindungen handelt,besteht auch die Möglichkeit,daß das Silber durch Komplexbildung mit diesen Produkten ihre thermodynamische Stabilität und damit den Reaktionsverlauf beeinflußt.

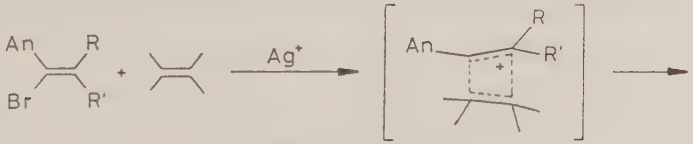
Denkbar ist ferner ein Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung einer primär gebildeten Zwischenstufe dergestalt, daß ohne Silber die Abfangreaktion eines Kations bevorzugt ist,während in Gegenwart von Silber eine Umlagerung dieses Kations so schnell verläuft,daß die Abfangreaktion ganz oder teilweise zurückgedrängt wird.Gegen eine solche Wirkweise des Silbers spricht allerdings,daß die Cycloadditions-

reaktionen mit allen untersuchten Vinylbromiden praktisch gleich gut verlaufen und mit Ausnahme der Reaktionen mit Cyclopenten die Struktur der Produkte unabhängig von den Vinylbromiden stets die gleiche ist.Dies sollte bei einer cheletropen Reaktion zu Cyclopropylmethylkationen mit nachfolgender Umlagerung angesichts der doch erheblichen Stabilitätsunterschiede[115] der Cyclopropylmethylkationen 108-110 nicht zu erwarten sein.



108 109 110

Unter Berücksichtigung aller experimentellen Befunde,insbesondere der in vielen Fällen beobachteten Stereospezifität ist ein Templateffekt des Silbers am wahrscheinlichsten.Es wird deshalb angenommen,daß die Silbersalz katalysierten Reaktionen der Anisylvinylbromide 21,28 und 35 mit Olefinen über einen Übergangszustand 111, im Sinne der Woodward - Hoffmann - Regeln also in Form einer synchronen $(\pi 2_s+\pi 2_a)$-Cycloaddition verlaufen.



111

Inwiefern dann tatsächlich diskrete Cyclobutylkationen,oder aber andere Zwischenstufen entstehen,ist von Fall zu Fall verschieden und entscheidend von den Substituenten der Olefine abhängig.

8 Zusammenfassung

Um die Reaktionen der Vinylkationen 22a-c mit Olefinen zu untersuchen wurden als Vorläufer 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21),1-Anisyl-1-brom-1-propen (28) und 1-Anisyl-1-bromethen (35) dargestellt.Diese Vinylbromide wurden mit den Olefinen 1-Hexen*, E- und Z-2-Buten, Isobuten, 2.3-Dimethyl-2-buten, 3.3-Dimethyl-1-buten*, Vinylcyclopropan, Ethylvinylether, Norbornen, Norbornadien, Cyclopentadien, Isopren und Furan in Gegenwart von $AgBF_4$ und $AgSbF_6$ umgesetzt.Als Lösungsmittel wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe als Pufferbasen Pyridin, 2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin verwendet. Zur unabhängigen Erzeugung vermuteter Reaktionszwischenstufen wurden 1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b) und 7-Anisyl-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-ol (96) dargestellt und solvolysiert.Die Überführung des Alkohols 96 in ein Halogenderivat 92 scheint aufgrund der Stabilität des korrespondierenden Cyclobutylkations 30 unmöglich zu sein. Die Produkte der Reaktionen und Solvolysen wurden mit Hilfe gas-und flüssigkeitschromatographischer Methoden isoliert und durch ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert.In Ausnahmefällen dienten auch chemische Verfahren zur Identifizierung von Reaktionsprodukten.

Bei den Cycloadditionsreaktionen wurde eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Struktur der Olefine festgestellt: Monoalkylsubstituierte Olefine reagieren kaum, besonders wenn der Alkylsubstituent sehr sperrig ist,wie beim 3.3-Dimethyl-1-buten. 1.2-Disubstituierte Olefine,mono-

* vgl. Abschnitt 5 , Konkurrenzexperimente.

cyclische Olefine und tetrasubstituierte Olefine reagieren in guter Ausbeute zu Cyclobutenderivaten.Dabei zeigt sich eine hohe Stereospezifität im Sinne einer syn-Addition bezüglich des Olefins.Bei Reaktionen des Vinylbromids 28 mit ungleich großen ß-Substituenten nimmt der größere Substituent im Produkt die endo-Position ein,befindet sich also auf der höher substituierten Seite des primär gebildeten Cyclobutylkations.Als Nebenprodukte werden meist Homoallylfluoride erhalten.

Olefine mit stark elektronenschiebenden Substituenten,wie Vinylcyclopropan,Ethylvinylether oder Isopren reagieren unter Bildung von 1:2-Addukten mit Sechsringstruktur (vgl.Schema 15). 1:1-Addukte treten hier nicht auf.

1.1-Disubstituierte Olefine ergeben vorwiegend Homoallylfluoride,oder 1:2-Addukte mit Sechsringstruktur,wenn die Bildung von Fluoriden verhindert wird (vgl.Schema 17).

Reaktionen mit bicyclischen Olefinen wie Norbornen und Norbornadien, die sehr stabile Silberkomplexe bilden,sind nicht möglich,da die Reaktivität des Silbers nicht mehr zur Ionisierung der Vinylbromide ausreicht.

Cyclopentadien ergibt ausschließlich polymere Produkte, während Furan durch das intermediäre Vinylkation in 2-Stellung elektrophil substituiert wird.Eine (2+4)-Cycloaddition tritt mit den untersuchten Dienen nicht auf.

Von den drei in Frage kommenden Mechanismen für den Primärschritt der Reaktion von Vinylkationen mit Olefinen (vgl. Abschnitt 1.6) kann nach den Ergebnissen dieser Arbeit ein stufenweiser Verlauf in Form einer herkömmlichen elektro-

philen Addition mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Nicht mit Sicherheit auszuschließen ist dagegen eine chelotrope Reaktion über Cyclopropylmethylzwischenstufen, obwohl die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anwesenheit von Silber(I)salzen (vgl.Abschnitt 7) mit hoher Wahrscheinlichkeit für einen Templateffekt des Silbers und damit für eine synchrone Mehrzentrenreaktion im Sinne einer $(\pi 2_s + \pi 2_a)$-Cycloaddition spricht.

EXPERIMENTELLER TEIL

9 Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Für die analytischen Arbeiten wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Gaschromatographie

Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach GROB,sowie mit Splitsystem und Septumspülung,FID.
Hewlett-Packard 5720 A mit Gerstel Splitsystem,FID.
Duranglas WCOT Kapillarsäulen,Innendurchmesser 0,3 mm,Länge 12-20 m.
Trennphasen: Silicon SE 30,SE 52,UCC W 982 und Carbowax 20M.
Trägergas: Stickstoff.
Quantitative Auswertung durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A und 3390 A.

Präparative Gaschromatographie

Hewlett-Packard 5720 A mit WLD.
Duranglassäulen,Länge 2 m,Innendurchmesser 3,8 mm.
Trägermaterialien:Gaschrom Q 80/100,Chromosorb WAW-DMCS 80/100,Chromosorb PAW 60/80 und 80/100.
Trennphasen:SE 30,UCC W 982,OV 17,Carbowax 20M TPA.
Trägergas:Helium.

HPLC (analytisch)

Pumpen:Waters M 6000 A und Beckman 110 A.

Säulen:Stahlsäulen,Länge 12,5 cm,Innendurchmesser 4-8 mm mit Polygosil 60-5 und Polygosil 60-5 RP18.
Detektoren:Biotronic BT 3030 und Shimadzu SPD 2 A.

Mitteldrucksäulenchromatographie

Pumpe:CfG Duramat.
Säulen:Latek Glassäulen,Länge 58 cm,Füllhöhe 40-55 cm,Innendurchmesser 12,7 und 25,4 mm mit Kieselgel 60 (15-40 µm) und Kieselgel 60 (40-63 µm).
Detektor:ISCO UA 5 (254 nm).

^{1}H-NMR-Spektroskopie

Varian EM 360 (60 MHz),Bruker WP 80 (80 MHz),Bruker WH 90 (90 MHz),Bruker HFX 90 (90 MHz) und Bruker WM 400 (400 MHz).
Lösungsmittel:$CDCl_3$ und CCl_4.
Innerer Standard:TMS und $CHCl_3$.
Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm.

^{13}C-NMR-Spektroskopie

Bruker WP 80 (20,1 MHz),Bruker WH 90 (22,6 MHz),Bruker WM 400 (100 MHz).
Lösungsmittel und innerer Standard $CDCl_3$.
Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm.
Für das besondere Bemühen bei der Messung der NMR-Spektren danke ich Dr.H.-U.Siehl,Dr.F.Pradl und R.Bretthauer.

IR-Spektroskopie

Philips Pye Unicam SP 1000 und Perkin Elmer 398 Infrared

Spektrophotometer.
Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten,Feststoffe als KBr-Preßlinge vermessen.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711 (70 eV).
GC/MS-Kopplung mit Carlo Erba Fractovap 2900 und Varian MAT 1125 mit EDV.
Säulen wie oben,Trägergas Helium oder Wasserstoff.

Die im experimentellen Teil nicht gesondert erwähnten Chemikalien wurden von den Firmen EGA,Merck,Fluka,Riedel-de-Haën und Alfa-Ventron bezogen.
Nach Literaturvorschriften wurden Anisylacetylen(29a)[71], p-Methoxypropiophenon(38)[116],Cyclopropylmethylketon[117]und 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin[118] dargestellt.

10 Synthesen

10.1 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21)[68]

1-Anisyl-2-methylpropanol (36)

Aus 14,6 g (0,6 mol) Magnesium und 102,6 g (0,6 mol) p-Bromanisol wird in 200 ml abs.Ether die Grignard-Verbindung p-Anisylmagnesiumbromid hergestellt.Dazu werden 36g (0,5 mol) frisch destillierter Isobutyraldehyd in 100ml abs.Ether getropft.Anschließend wird 2h unter Rückfluß erhitzt.mit

Ammoniumchloridlösung hydrolysiert,mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt über eine kurze Vigreux-kolonne im Vakuum destilliert.

Sdp.88°C/27 Pa (0,2 Torr)

Ausbeute 70g (78%)

1-Anisyl-2-methyl-1-propen (37)

60g (0,3 mol) 1-Anisyl-2-methylpropanol (36) werden mit 0,5g Toluolsulfonsäure in 300ml Toluol am Wasserabscheider erhitzt bis wasserfreies Toluol überdestilliert.Dann wird mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen,getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert.

Sdp. 68°C/133 Pa (1 Torr)

Ausbeute 45,4g (93%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 1,77 (s,3H,CH_3)
1,80 (s,3H,CH_3)
3,73 (s,3H,O-CH_3)
6,18 (s,1H,Vinyl)
6,64 6,78 7,0 7,15 (AA'BB',4H,Aryl)

1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21)

Zu einer Lösung von 40g (0,25 mol) 1-Anisyl-2-methyl-1-propen (37) in 150ml CCl_4 werden bei 0°C 40g (0,25 mol) Brom in 150ml CCl_4 getropft.Nach Entfärben der Lösung wird das CCl_4 abgezogen und das verbleibende Rohprodukt in 200ml tert-Butanol gelöst und zu 39g (0,35 mol) Kalium-tert-butylat in 150ml tert-Butanol getropft.Anschließend wird noch 12h bei

Raumtemperatur gerührt und wässrig aufgearbeitet.Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Methanol und schließlich durch Säulenchromatographie mit Kieselgel/Petrolether gereinigt.

Smp. 42°C

Ausbeute 42g (70%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 1,75 (s,3H,CH_3)
2,05 (s,3H,CH_3)
3,80 (s,3H,O-CH_3)
6,60 6,72 7,16 7,28 (AA'BB',4H,Aryl)

10.2 1-Anisyl-1-brom-1-propen (28)

1-Anisyl-1-chlor-1-propen (39)

Zu 90g (0,55 mol) p-Methoxypropiophenon (38) werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe eines Pulverdosiertrichters 121g (0,58 mol) Phosphorpentachlorid gegeben.Dabei wird gerührt und nach Anspringen der Reaktion mit Eis gekühlt.Anschließend wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.Nach Zugabe von 200ml Ether wird mehrfach mit Eiswasser gewaschen um das bei der Reaktion entstehende $POCl_3$ ohne Hydrolyse zu entfernen.Anschließend wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet,das Lösungsmittel entfernt und das Roh-produkt durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.Man erhält nach diesem Verfahren überwiegend das thermodynamisch stabilere Z-Isomer (vgl.Tab.6).

Smp. 40-43°C

Ausbeute 76g (77%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 1,90 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
3,76 (s,3H,O-CH_3)
6,05 (q,J=7Hz,1H,Vinyl)
6,73 6,86 7,38 7,50 (AA'BB',4H,Aryl)

1-Anisylpropin (29)

45g (0,25 mol) 1-Anisyl-1-chlor-1-propen in 100ml THF werden unter Rühren zu einer Suspension von 43g(0,38 mol) Kalium-tert-butylat in 150ml THF getropft.Dann wird 2h unter Rückfluß erhitzt.Anschließend wird in Eiswasser gegossen und mehrfach mit Ether extrahiert.Nach Waschen und Trocknen der organischen Phase wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Wasserdampfdestillation gereinigt.Schließlich wird mit einer Spaltrohrkolonne im Vakuum fraktioniert.

Sdp. 75-76°C/200Pa (1,5 Torr)

Ausbeute 32g (87%)

^{1}H-NMR (60MHz,CCl_4): 2,00 (s,3H,CH_3)
3,71 (s,3H,O-CH_3)
6,62 6,78 7,16 7,30 (AA'BB',4H,Aryl)

1-Anisyl-1-brom-1-propen (28)

Bei einer Temperatur von -20°C wird zu einer Lösung von 7,3g (50 mmol) Anisylpropin (29) und 0,072g(0,2 mmol) Quecksilber(II)bromid in 50ml abs.Chloroform unter Rühren die genau stöchiometrische Menge Bromwasserstoff in etwa 50ml Chloroform langsam zugetropft.

Die Bromwasserstofflösung wird durch Einleiten von trockenem HBr-Gas in Chloroform bei -18°C hergetellt.Zur Bestimmung des

des HBr-Gehalts werden Proben mit einem Methanol/Wasser-Gemisch versetzt und mit 0,1n Natronlauge gegen Methylorange titriert. Die Dosierung des Hg-Katalysators wird so gewählt,daß bezogen auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels eine Konzentration von 2,0 mmol/l vorliegt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie mit n-Hexan über eine 30cm Kieselgelsäule gereinigt. Man erhält nach diesem Verfahren ein Gemisch mit 85-90% E- und 10-15% Z-Isomer , das durch präp.GC getrennt werden kann.

Ausbeute 9,6g (84,6%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4) von E-1-Anisyl-1-brom-1-propen (28a):

1,60 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
3,73 (s,3H,O-CH_3)
6,11 (q,J=7Hz,1H,Vinyl)
6,65 6,80 7,12 7,27 (AA'BB',4H,Aryl)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4) von Z-1-Anisyl-1-brom-1-propen (28b):

1,88 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
3,72 (s,3H,O-CH_3)
6,08 (q,J=7Hz,1H,Vinyl)
6,70 6,86 7,24 7,40 (AA'BB',4H,Aryl)

10.3 1-Anisyl-1-bromethen (35)

In eine Lösung von 4,0g (30 mmol) Anisylacetylen(29a) und 0,1g (0,3 mmol) Quecksilber(II)bromid in 150ml abs.Chloroform wird bei Raumtemperatur unter Rühren trockenes HBr-Gas eingeleitet. Der Fortgang der Reaktion wird durch wiederholte Aufnahme von

^{1}H-NMR-Spektren verfolgt.Nach etwa 40' ist die Umsetzung vollständig.Die nun rosa bis violett gefärbte Lösung wird mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende meist stark gefärbte Rohprodukt wird über eine wassergekühlte Kieselgelsäule mit Petrolether 30/50 als Elutionsmittel gereinigt.
Das Produkt 35 wird sofort nach der Darstellung auf Identität und Reinheit untersucht und in den Solvolysereaktionen eingesetzt,da selbst bei nur kurzfristiger Lagerung unverkennbar Zersetzungserscheinungen auftreten.

Smp. 35-36°C

Ausbeute 4,6g (72,3%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 3,75 (s,3H,O-CH_3)
5,55 (d,J=2Hz,1H,Vinyl)
5,73 (d,J=2Hz,1H,Vinyl)
6,63 6,77 7,33 7,48 (AA'BB',4H,Aryl)

10.4 Vinylcyclopropan[80,119]

Cyclopropylmethyltosylhydrazon

Zu einer Mischung von 67g (0,36 mol) Tosylhydrazid und 100ml Ethanol gibt man bei 70°C 30g (0,36 mol) Cyclopropylmethylketon. Anschließend wird noch 1h unter Rückfluß erhitzt.Beim Abkühlen kristallisiert das Tosylhydrazon aus.Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man bei 0°C über Nacht stehen.Dann wird das Tosylhydrazon abgesaugt,mit kaltem Methanol gewaschen und über P_2O_5 im Exsikkator sorgfältig getrocknet.

Ausbeute 81g (90%)

Vinylcyclopropan

In einem mit KPG-Rührer,Gaseinleitungsrohr und einer Vigreux-kolonne versehenen Dreihalskolben wird unter Stickstoff-atmosphäre ein Gemisch von 37,8g (0,15 mol) Cyclopropyl-methyltosylhydrazon,24g (1,0 mol) Natriumhydrid als Paraffin-suspension und 500ml Dekalin innerhalb von 3h auf 190°C er-hitzt.Dabei wird die Vorlage der Vigreuxkolonne auf -78°C gekühlt.Dann wird die Temperatur etwa 1h auf 190°C gehalten und während dieser Zeit ein Stickstoffstrom durch die Appa-ratur geleitet um das Vinylcyclopropan möglichst vollständig überzutreiben.Das so erhaltene Rohprodukt wird über eine 15cm Vigreuxkolonne mit einer gut gekühlten Vorlage destil-liert.

Sdp. 40°C

Ausbeute 8-9g (80-90%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 0,1-0,8 (m,4H,$2CH_2$)
1,0-1,6 (m,1H,CH)
4,5-5,6 (m,3H,Vinyl)

10.5 1-Anisyl-3.3.5.5.6-pentamethylcyclohexen (61)

2.3.3.5.5-Pentamethylcyclohexanon (64)

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Intensivkühler,kühlbarem Tropf-trichter und mechanischem Rührer werden unter Stickstoffatmo-sphäre 24,3g (1,0 mol) Magnesiumspäne in 100ml abs.Ether vor-gelegt.Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 100g (1,05 mol) Brommethan in 200ml abs.Ether.Dabei werden mit Hilfe eines Kryostaten Tropftrichter und Intensivkühler auf

-25°C gekühlt.Wenn das gesamte Magnesium aufgelöst ist wird die Kühlung des Tropftrichters unterbrochen und der Intensivkühler mit Wasser betrieben.Zu der Grignardverbindung werden nun 1,5g Kupfer(I)bromid gegeben,worauf die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt.Dazu tropft man unter Rühren 133g (0,95mol) frisch destilliertes Isophoron in 100ml abs. Ether.Anschließend wird 1,5h unter Rückfluß erhitzt und danach der größte Teil des Ethers (etwa 300ml) abdestilliert und durch ein Gemisch von 250ml abs. HMPT und 150ml abs. THF ersetzt.Dabei wird mit Eiswasser gekühlt,da die Zugabe von HMPT mit einer starken Erwärmung verbunden ist.Zu der nun sehr viskosen Reaktionsmischung werden nach Abkühlung auf Raumtemperatur unter starkem Rühren in einem Zuge 142g (1,0 mol) Methyljodid gegeben.Anschließend wird 3h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Eiswasser gegossen.Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert.Danach wird die organische Phase zur Entfernung von HMPT gründlich mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.Durch Fraktionierung über eine Spaltrohrkolonne wird schließlich 64 rein erhalten.

Sdp. 91°C/1466Pa (11 Torr)

Ausbeute 71g (42%)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$): 0,85 (s,3H,CH_3)
0,96 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
0,99 (s,3H,CH_3)
1,06 (s,6H,$2CH_3$)
1,49 (dd,J_1=13,5,J_2=1,5Hz,1H,eqC4)
1,70 (dd,J_1=13,5,J_2=0,8Hz,1H,axC4)
2,07 (dd,J_1=12,J_2=1,5Hz,1H,eqC6)
2,24 (dd,J_1=12,J_2=0,8Hz,1H,axC6)
2,24 (q,J=7Hz,1H,C2)

IR (Film): 2950 st (C-H), 2708 st (C=O), 1365,1385 m (gem. Dimethyl)

Als Nebenprodukte werden 3.3.5.5-Tetramethylcyclohexanon (22%) und 1.3.5.5-Tetramethylcyclohexa-1.3-dien (16%) erhalten (GC).

1-Anisyl-2.3.3.5.5-pentamethylcyclohexan-1-ol (65)

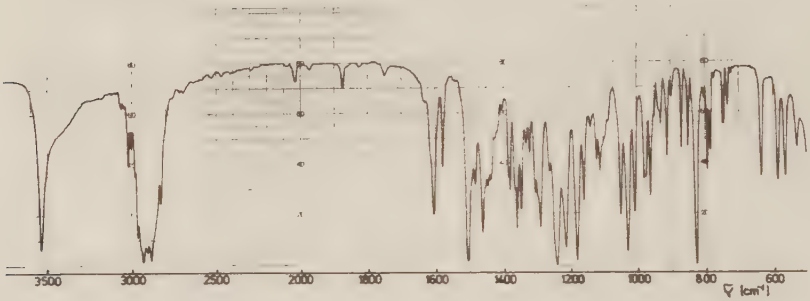
zu einer Lösung von 14g (75 mmol) p-Bromanisol in 200ml abs. Ether werden bei -30°C unter Stickstoffatmosphäre 75 mmol in n-Hexan getropft.Nach 15' Rühren werden werden 11,8g (70 mmol) Keton 64 in in 100ml abs. Ether zugetropft.Der dabei auftretende Niederschlag wird durch Zugabe von THF in Lösung gebracht.Danach wird im Verlauf einer Stunde 0°C erwärmt und dann auf Eis gegossen.Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser und Ammoniumchloridlösung gewaschen mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.Das verbleibende Öl kristallisiert nach Zugabe von etwas Petrolether 30/50 im Tiefkühlschrank aus und wird durch Umkristallisieren aus Petrolether 30/50 gereinigt.

Smp. 85,5°C

Ausbeute 14g (72%)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$): 0,66 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
0,89 (s,3H,CH_3)
0,96 (s,3H,CH_3)
1,20 (s,3H,CH_3)
1,27 (s,3H,CH_3)
1,39-1,61 (m,5H,$2CH_2$,OH)
1,66 (q,J=7Hz,1H,CH)

Abbildung 21: IR-Spektrum von 65 (KBr-Preßling).



MS: m/e = 276 (10,M^+) 261 (5) 258 (5) 243 (10) 191 (100)

1-Anisyl-3.3.5.5.6-pentamethylcyclohexen (61)

5g (18 mmol) 1-Anisyl-2.3.3.5.5-pentamethylcyclohexan-1-ol (65) werden in einem 250ml Rundkolben mit 150ml Toluol und 0,1g Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt,bis kein Wasser mehr übergeht.Dann wird mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen,mit Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels mit Petrolether 30/50 als Elutionsmittel über eine 30cm Kieselgelsäule chromatographiert.

Ausbeute 4,2g (90%)

^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$,Abbildung 13)

0,87 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
0,96 (s,3H,CH_3)
1,05 (s,3H,CH_3)
1,08 (s,6H,$2CH_3$)
1,21 1,25 1,54 1,58 (AB,2H,CH_2)
2,23 (q,J=7Hz,1H,CH)
3,79 (s,3H,O-CH_3)

5,46 (s,1H,Vinyl)
6,83 6,85 7,27 7,29 (AA'BB',4H,Aryl)

Abbildung 22: ^{13}C-NMR-Spektrum von 61 (100MHz,$CDCl_3$).

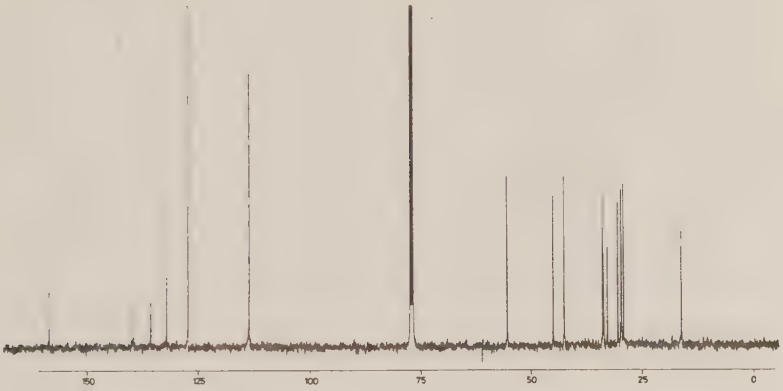
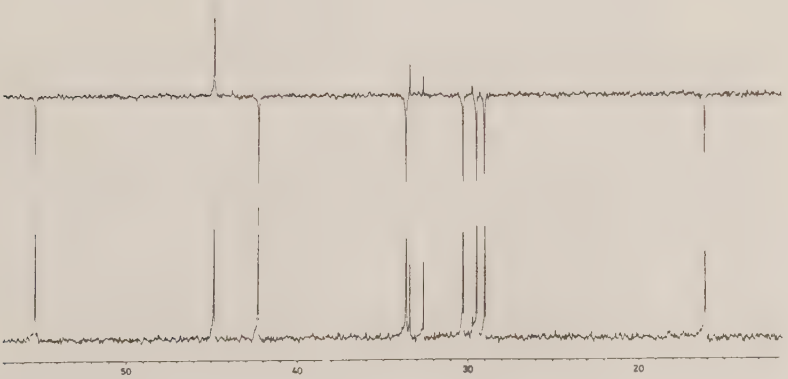
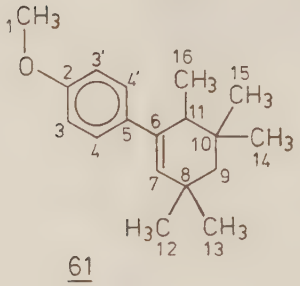


Abbildung 23: ^{13}C-NMR-J-mod-Spin-Echo-Spektrum von 61 (100 MHz,$CDCl_3$,0-60ppm,C,CH_2↓ CH,CH_3↑)



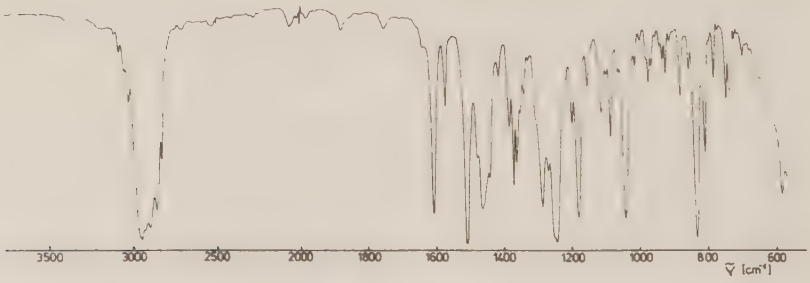
^{13}C-NMR (Abbildung 22):



61

16,0	C 12 - C 15
29,0	
29,4	
30,3	
32,6	C 8 , C 10
33,4	
33,6	C 16
42,3	C 11
44,9	C 9
55,3	C 1
113,6	C 3,3'
127,2	C 4,4'
132,1	C 7
135,7	C 5
139,6	C 6
158,5	C 2

Abbildung 24: IR-Spektrum von 61 (Film)



MS: m/e = 259(20,M^++1) 258(92,M^+) 244(20) 243(100) 202(10)

10.6 1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen(91b)

2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexanol (93)

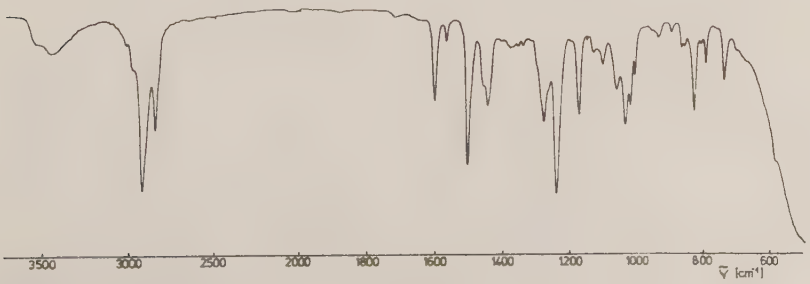
Zu einer Lösung von 3,6g (15 mmol) 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (21) in 30ml abs.Ether werden unter Stickstoff -

Atmosphäre bei -78°C 16,5 mmol tert-Butyllithium in Hexan getropft.Dann wird langsam auf -30°C aufgewärmt.Nach etwa 30' werden 2,9g (30 mmol) Cyclohexenoxid in 20ml abs.Ether zugetropft und innerhalb von 1h zum Sieden erhitzt.Nach 1h läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und versetzt es vorsichtig mit Wasser.Die organische Phase wird abgetrennt,mit NH_4Cl - Lösung und Wasser gewaschen und nach Trocknung mit Natriumsulfat einrotiert.Die Isolierung von 93 erfolgt durch Mitteldrucksäulenchromatographie über eine 50cm Kieselgelsäule mit 25,4mm Innendurchmesser.Zur Gradientenelution werden n-Hexan/Ether-Gemische mit 0-50% Ethergehalt verwendet.

Ausbeute 2,2g (56%)

^{1}H-NMR von 93 (90 MHz,$CDCl_3$): 0,9-2,1 (m,8H,Cyclohexyl)
1,45 (s,3H,CH_3)
1,87 (s,3H,CH_3)
1,91 (s,1H,OH)
2,60 (m,1H,Allyl)
3,20 (m,1H,CH-OH)
3,78 (s,3H,O-CH_3)
6,87 (AA'BB',4H,Aryl)

Abbildung 25: IR-Spektrum von 93 (Film)



MS: m/e = 261(20,M^++1) 260(100,M^+) 242(40) 227(40) 161(70)

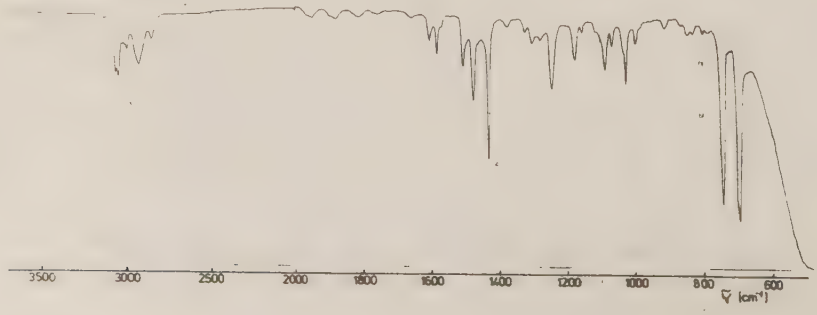
1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b)

Zu 1,3g (5,0 mmol) Alkohol 93 und 0,4g (5,5 mmol) abs.Pyridin werden bei -10°C unter N_2-Atmosphäre 0,77g (6,5 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid gegeben.Anschließend wird die Reaktionsmischung innerhalb von 6h auf 100°C erhitzt und 10h auf dieser Temperatur gehalten.Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit Eiswasser versetzt und mit Ether extrahiert.Die organische Phase wird mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen,mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.Zur Reinigung wird das rohe Halogenid mit Petrolether 30/50 über eine 20cm Kieselgelsäule chromatographiert.

Ausbeute 0,8g (56%)

^{1}H-NMR (60 MHz,$CDCl_3$): 0,9-2,3 (m,8H,Cyclohexyl)
1,45 (s,3H,CH_3)
1,85 (s,3H,CH_3)
2,83 (m,1H,Allyl)
3,50 (m,1H,CH-Cl)
3,80 (s,3H,O-CH_3)
6,77 6,90 6,98 7,12 (AA'BB',4H,Aryl)

Abbildung 26: IR-Spektrum von 91b (Film)



2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexyltosylat(91c)

Bei -5°C werden zu einer Lösung von 2 g (7,7 mmol) 2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexanol (93) in 20 ml Pyridin 2 g (10,5 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun langsam gerührt,bis alles p-Toluolsulfonsäurechlorid gelöst ist.Anschließend läßt man das Gemisch zwei Stunden im Eisbad stehen.
Zur Aufarbeitung wird vorsichtig mit 5 ml Wasser versetzt, so langsam,daß die Temperatur unter 5°C bleibt.Dann werden weitere 20 ml Wasser zugegeben.Die wässrige Phase wird nun 3 × mit jeweils 10 ml Chloroform extrahiert.Zur Entfernung von Pyridin werden die vereinigten Extrakte 3 × mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure gewaschen.Anschließend wird mit Wasser,Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.
Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird mit Petrolether 30/50 versetzt und unter gelegentlichem Schütteln bis zur Kristallisation des Esters im Kühlschrank aufbewahrt. Schließlich wird das Tosylat aus Petrolether 30/50 umkristallisiert.

Smp. 88-90°C Ausbeute: 2,4 g (75%)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$):
0,9-2,0 (m,8H,6-Ring,C_3-C_6)
1,27 (s,3H,CH_3)
1,63 (s,3H,CH_3)
2,38 (s,3H,Tolyl-CH_3)
2,85 (m,1H,6-Ring,C_2)
3,80 (s,3H,O-CH_3)
4,30 (m,1H,6Ring,C_1)
6,84 (AA'BB',4H,Anisyl)
7,20 7,33 7,74 7,88(AA'BB',4H,Tolyl)

10.7 7-Anisyl-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-ol (96)[111,119]

8-Chlor-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-on (97)

In einem 1 l -Dreihalskolben mit Rückflußkühler,Tropftrichter und KPG-Rührer werden 40g frisch destilliertes α-Chlor - propionsäurechlorid und 300ml abs.Cyclohexen unter Rück - fluß erhitzt.Zu dem schwach siedenden Gemisch tropft man unter Rühren innerhalb von 1-2h 25g (0,25 mol) Triethyl- amin in 200ml Cyclohexen.Anschließend wird noch 2h unter Rückfluß erhitzt.Dann wird auf Eis gegossen,die organische Phase abgetrennt,mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.Nach Abziehen des Lösungsmit- tels wird im Vakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert.

Sdp. 69-90°C/160 Pa (1,2 Torr)

Ausbeute 25g (58%)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 1,0-2,5 (m,8H,4CH_2)
1,45 (s,3H,endo CH_3)
1,72 (s,3H,exo CH_3)
2,90 (m,1H,CH)
4,00 (m,1H,CH)

8-Methylbicyclo(4.2.0)octan-7-on (98)

Zu einer Mischung von 50g Zinkpulver und 100ml Eisessig werden bei Raumtemperatur unter Rühren 20g (0,11 mol) 8- Chlor-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-on (97) in 100ml Eis- essig langsam zugetropft.Nach 12h Rühren bei Raumtempera- tur wird überschüssiges Zink abfiltriert,das Filtrat in 300ml Wasser gegeben und die wässrige Phase mit Petrol- ether 30/50 extrahiert.Die Extrakte werden mit $NaHCO_3$-

Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp. 83,5-84,9°C/1466 Pa (11 Torr)

Ausbeute 10,3g (68%)

Man erhält ein Gemisch der endo- und exo-Isomeren im Verhältnis 4:1.Durch Fraktionierung über eine Spaltrohrkolonne läßt sich das endo-Isomer auf 95% anreichern.

^{1}H-NMR (90MHz,$CDCl_3$): 0,9-1,95 (m,8H,$4CH_2$)
0,95 (d,J=7Hz,3H,endo CH_3)
2,38 (m,1H,CH Pos.1)
3,18 (m,1H,CH Pos.6)
3,25 (m,1H,CH Pos.8)

7-Anisyl-8-methylbicyclo(4.2.0)octan-7-ol (96)

Zu 50 mmol n-Butyllithium (32,25ml einer 1,55m Lsg.in Hexan) in 50ml abs.Ether werden unter Stickstoffatmosphäre bei -30°C 8,6g(46 mmol) p-Bromanisol in 20ml abs.Ether getropft.Nach 1h werden 5,9g (43 mmol) Keton 98 in 50ml abs.THF zugetropft.Anschließend wird die Kühlung entfernt und nach 2h auf Eis gegossen.Die organische Phase wird mit NH_4Cl-Lösung und Wasser gewaschen,mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.Der Rückstand wird mit n-Hexan/Ether über eine 50cm Kieselgelsäule chromatographiert.

Ausbeute 7,4g (70%)

^{1}H-NMR (Abbildung 27): 1,08 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
1,1-1,95 (m,9H,$4CH_2$und OH)
2,32 (m,1H,CH Pos.1)
2,65 (m,1H,CH Pos.6)

2,79 (m,1H,CH Pos.8)
3,78 (s,3H,O-CH_3)
6,86 6,88 7,32 7,34 (AA'BB',4H,Aryl)

Abbildung 27: ^{1}H-NMR-Spektrum von 98 (400 MHz,$CDCl_3$)

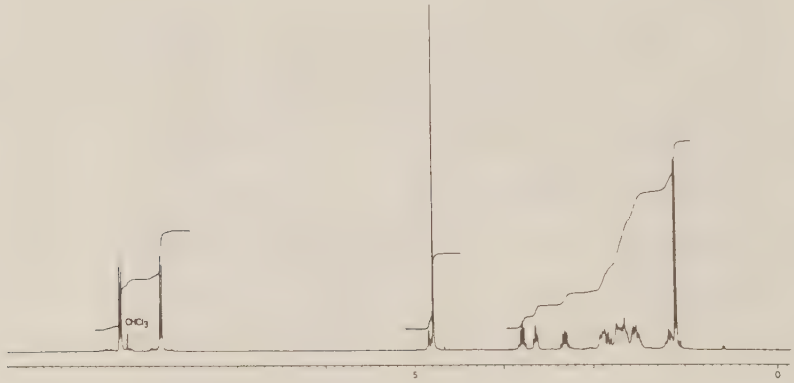
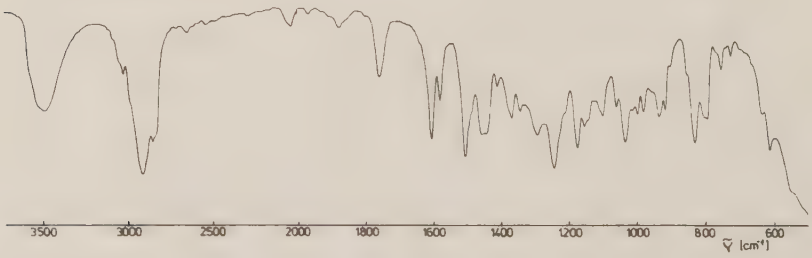


Abbildung 28: IR-Spektrum von 98 (Film)



11 Cycloadditionsversuche

11.1 Durchführung der Reaktionen

Silbertetrafluoroborat und Silberhexafluoroantimonat sind stark hygroskopisch und enthalten meist geringe Mengen freies BF_3 bzw.SbF_5 . Sie werden deshalb unmittelbar vor

der Reaktion im Vakuum getrocknet.Dazu werden 5 mmol Silbersalz in einem 100ml Zweihalskolben,der mit Tropftrichter und Magnetrührstab versehen ist,eingewogen und mit 5ml abs. Benzol versetzt.Nun wird Vakuum (13 Pa / 0,1 Torr) angelegt und unter Rühren auf 70°C erhitzt.Nach etwa 2 h ,wenn das Benzol vollständig entfernt ist,wird das Reaktionsgefäß über die Kühlfallen (fl.Stickstoff) der Ölpumpe belüftet.

Bei Reaktionen mit flüssigen Olefinen gibt man 12ml Methylenchlorid,Tetrachlorkohlenstoff oder 1.2-Dichlorethan und 2-3ml Olefin zu dem getrockneten Silbersalz.Anschließend werden 3,2 mmol Alkenylbromid,6,4 mmol Pyridin,2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin und 2-3ml (25mmol) Olefin bei 15-20°C unter Rühren zugetropft.

Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wird mit halbkonzentriertem Ammoniak versetzt und mit Ether extrahiert.Schließlich wird die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen,mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert.

Für Reaktionen mit gasförmigen Olefinen wird ein 100ml Dreihalskolben mit Tropftrichter,Intensivkühler mit Quecksilberventil und einem Gaseinleitungsrohr mit Dreiwegehahn versehen.Nach der Trocknung des Silbersalzes wird die Apparatur mit dem Olefin befüllt.Dann werden der Intensivkühler und der Kolben mit Hilfe eines Kryostaten auf -30°C gekühlt, etwa 6 ml Olefin einkondensiert und 12 ml Methylenchlorid zugegeben.Nun wird die Kühlung des Kolbens entfernt und im übrigen nach der oben gegebenen Beschreibung verfahren.

Die Produktzusammensetzung wird gaschromatographisch durch Integration der Peakflächen bestimmt.Die Identifizierung

der Produkte geschieht mit Hilfe von LC,GC und spektroskopischen Methoden.

Eine Änderung der Ansatzgröße ist problemlos möglich.Ansätze zwischen 2,5 und 25 mmol verlaufen mit gleicher Ausbeute und Produktverteilung.

Für die Reaktionen mit Norbornen werden unter N_2-Atmosphäre 0,36g (2,5 mmol) Kupfer(I)oxid mit 1,41g (5,0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 3g (32 mmol) Norbornen in 10ml 1.2-Dichlorethan refluxt bis das Cu_2O gelöst ist.Nun wird 1h evakuiert (1,3 Pa) um überschüssiges Tf_2O zu entfernen.

Mit dem verbleibenden Kupfer(I)triflat x Norbornen werden nach Befüllen der Apparatur mit Stickstoff die Reaktionen in der oben beschriebenen Art und Weise durchgeführt.Als Pufferbasen werden 2.6-Lutidin oder 2.6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin verwendet.

11.2 Produkte der Cycloadditionsversuche

Reaktionen mit Z- und E-2-Buten :

cis-1-Anisyl-2.3.4-trimethyl-1-cyclobuten (43a)

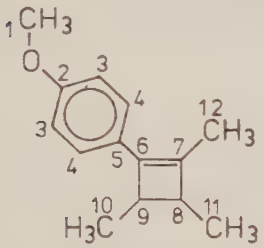
^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 5):

1,02 (d,J=7,1Hz,3H,CH_3)
1,08 (d,J=7,1Hz,3H,CH_3)
1,87 (dd,J_1=1,5Hz,J_2=1,9Hz,3H,CH_3)
2,72 (m,1H,CH)
3,10 (m,1H,CH)
3,79 (s,3H,CH_3)
6,84 6,86 7,24 7,26 (AA'BB',4H,Aryl)

Eine ausführliche Besprechung des Spektrums erfolgte bereits

im allgemeinen Teil (Abschnitt 4.2).

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$):



12,5 13,0 13,7	C 10 -C 12
36,9 39,6	C 8, C 9
55,3	C 1
113,9	C 3,3'
127,1	C 4,4'
128,8	C 5
140,1	C 7
140,6	C 6
158,1	C 2

MS: m/e = 202(50,M^+) 187(100) 172(55) 158(15) 146(20)

trans-1-Anisyl-2.3.4-trimethyl-1-cyclobuten (<u>43b</u>)

^{1}H-NMR (400 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 7):

1,12 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
1,19 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
1,89 (dd,J_1=1,5,J_2=1,9Hz,3H,CH_3)
2,12 (m,1H,CH)
2,46 (m,1H,CH)
3,79 (s,3H,O-CH_3)
6,85 6,88 7,23 7,26 (AA'BB',4H,Aryl)

MS: m/e = 202(90,M^+) 187(100) 172(45) 146(25)

2Z,4E-3-Anisyl-4-methyl-2.4-hexadien (<u>44b</u>)

^{1}H-NMR (400 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 7):

1,52 (d,J=6,5Hz,3H,CH_3)
1,63 (d,J=6.5Hz,3H,CH_3)

1,82 (dd,J_1=1,J_2=1Hz,3H,CH_3)
3,82 (s,3H,O-CH_3)
5,09 (q,J=6,5Hz,1H,Vinyl)
5,75 (q,J=6,5Hz,1H,Vinyl)
6,86 6,89 6,96 6,98 (AA'BB',4H,Aryl)

Reaktionen mit Vinylcyclopropan

1-Anisyl-3.5-Dicyclopropyl-6-methyl-1-cyclohexen (48)

^{1}H-NMR (60 MHz,CCl_4): 0-2,5 (m,15H,3-Ring,6-Ring)
0,96 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
3,76 (s,3H,O-CH_3)
5,75 (m,1H,Vinyl)
6,75 6,89 7,22 7,37 (AA'BB',4H,Aryl)

MS: m/e = 283(23,M^++1) 282(100,M^+) 267(20) 200(25) 185(25)

Die Reaktion des Vinylbromids 28 mit Vinylcyclopropan ergibt vier Diastereomere der Struktur 48,die nicht in befriedigender Reinheit zu isolieren sind.Um einen sicheren Strukturbeweis zu erhalten wird ein Gemisch der Isomeren zum Biphenylderivat 50 umgesetzt.

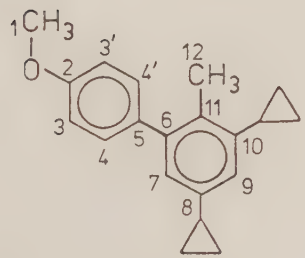
1-Anisyl-3.5-dicyclopropyl-2-methylbenzol (50)[81]

In einem 20ml Kolben mit Rückflußkühler werden unter Stickstoffatmosphäre 0,07g (0,2 mmol) des Isomerengemischs 48 mit 0,1g (0,4 mmol) Dichlordicyano-p-benzochinon in 5ml Toluol 12h unter Rückfluß erhitzt.Dann werden feste Bestandteile abfiltriert und diese gründlich mit n-Hexan extrahiert.Die Extrakte werden über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt und nach Entfernen der Lösungsmittel spektroskopisch untersucht.
Ausbeute 0,05g (72%)

^{1}H-NMR (400 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 9):

0,64 (m,4H,Cyclopropyl-CH_2)
0,91 (m,4H,Cyclopropyl-CH_2)
1,84 (m,2H,Cyclopropyl-CH)
2,25 (s,3H,CH_3)
3,83 (s,3H,O-CH_3)
6,71 (s,1H,Aryl)
6,72 (s,1H,Aryl)
6,88 6,90 7,16 7,18 (AA'BB',4H,Anisyl)

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 10):



6,7	8,9 14,4 15,0		Cyclopropyl
16,3		C	12
55,3		C	1
113,4		C	3,3'
122,7		C	9
124,9		C	7
130,4		C	4,4'
132,7		C	5
135,1		C	11
140,5		C	6
141,6	141,7	C	8,C 10
158,4		C	2

MS: m/e = 279(20,M^++1) 278(100,M^+) 263(50) 237(25) 222(25)

1-Anisyl-3.5-dicyclopropyl-6.6-dimethyl-1-cyclohexen (49)

^{1}H-NMR (60 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 8):

0,0 - 1,9 (m,14H,3-Ring,6-Ring)
1,0 (s,3H,CH_3)
1,13 (s,3H,CH_3)
3,80 (s,3H,O-CH_3)
5,35 (s,1H,Vinyl)
6,67 6,84 6,96 7,15 (AA'BB',4H,Aryl)

MS: m/e = 297(7,M^++1) 296(30,M^+) 281(5) 200(100) 185(30)

1-Anisyl-3.5-dicyclopropyl-1-cyclohexen (56)

MS: m/e = 269(20,M^++1) 268(100) 253(70) 185(40) 171(20)

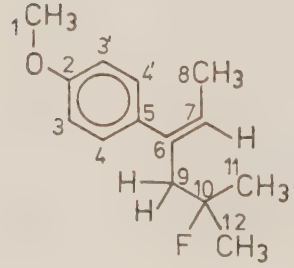
Reaktionen mit Isobuten

3-Anisyl-5-fluor-5-methyl-2-hexen (60)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 11):

1,18 (d,J_{H-F}=21Hz,6H,$2CH_3$)
1,62 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
2,70 (d,J_{HF}=17Hz,2H,CH_2)
3,79 (s,3H,O-CH_3)
5,62 (q,J=7Hz,1H,Vinyl)
6,80 6,90 7,05 7,15 (AA'BB',4H,Aryl)

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 12):



14,9	C 8		
27,0	C 11,12	J_{CF}=24,5Hz	
50,6	C 9	J_{CF}=23,3Hz	
55,2	C 1		
95,8	C 10	J_{CF}=167Hz	
113,5	C 3,3'		
125,9	C 7		
129,8	C 4,4'		
133,4	C 5		
136,6	C 6	J_{CF}=7Hz	
159,0	C 2		

MS: m/e = 222(100,M^+) 202(71) 187(75) 175(75) 173(50) 147(70)

Die spektroskopischen Daten von 1-Anisyl-3.3.5.5.6-pentamethylcyclohexen(61) sind im Abschnitt 10.5 angegeben.

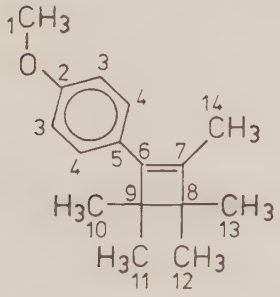
Reaktionen mit 2.3-Dimethyl-2-buten

1-Anisylpentamethylcyclobuten (72)

^{1}H-NMR (60 MHz,$CDCl_3$):

1,08 (s,6H,$2CH_3$)
1,26 (s,6H,$2CH_3$)
1,84 (s,3H,CH_3)
3,83 (s,3H,O-CH_3)
6,80 6,98 7,22 7,40 (AA'BB',4H,Aryl)

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$):



9,9	C 14
21,4 23,1	C 10 - C 13
46,4	C 8
46,6	C 9
55,2	C 1
113,8	C 3,3'
127,7	C 4,4'
128,7	C 5
142,0	C 6
142,4	C 7
157,9	C 2

MS: m/e = 231(17,M^++1) 230(100,M^+) 215(50) 200(30) 187(40)

Z-3-Anisyl-5-fluor-4.4.5-trimethyl-2-hexen (73)

^{1}H-NMR (60 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 14):

1,05 (d,J_{HF}=1Hz,6H,$2CH_3$)
1,27 (d,J=7Hz,CH_3)
1,29 (d,J_{HF}=22,4Hz,6H,$2CH_3$)
3,75 (s,3H,O-CH_3)
5,77 (q,1H,Vinyl)
6,66 6,81 6,85 7,01 (AA'BB',4H,Aryl)

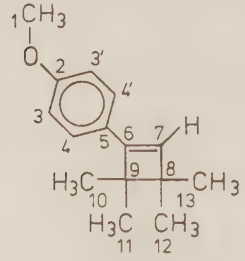
MS: m/e = 250(30,M^+) 230(10) 215(25) 189(100) 147(45)

1-Anisyl-3.3.4.4-tetramethylcyclobuten (74)

^{1}H-NMR (60 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 16):

1,10 (s,6H,$2CH_3$)
1,28 (s,6H,$2CH_3$)
3,75 (s,3H,O-CH_3)
6,10 (s,1H,Vinyl)
6,72 6,86 7,20 7,33 (AA'BB',4H,Aryl)

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$):



23,2 23,4	C 10 - C 13
45,3 47,0	C 8 , C 9
55,3	C 1
113,9	C 3,3'
126,7	C 4,4'
127,3	C 5
132,1	C 7
150,5	C 6
158,8	C 2

MS: m/e = 216(40,M^+) 201(30) 186(20) 173(100) 158(30) 132(10)

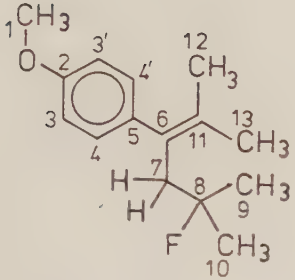
3-Anisyl-2.5-dimethyl-5-fluor-2-hexen (76)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 17):

1,23 (d,J_{HF}=21,5Hz,6H,$2CH_3$)
1,67 (s,3H,CH_3)
1,88 (s,3H,CH_3)
2,82 (d,J_{HF}=18Hz,2H,CH_2)
3,82 (s,3H,O-CH_3)
6,75 6,91 6,99 7,16 (AA'BB',4H,Aryl)

^{13}C-NMR (100 MHz,$CDCl_3$,Abbildung 18):

21,4 22,5	C 12 , C 13	
27,9	C 9 , C 10	J_{CF}=24,5Hz



45,5	C 7	J_{CF}=23,3Hz
55,1	C 1	
96,8	C 8	J_{CF}=167,4Hz
113,2	C 3,3'	
130,2	C 4,4'	
131,6	C 6	
136,7	C 11	
157,7	C 2	

MS: m/e = 236(20,M^+) 216(65) 201(60) 175(100) 173(70)

Reaktionen mit Isopren

1-Anisyl-3.5-divinyl-3.5.6.6-tetramethyl-1-cyclohexen (85)

MS: m/e = 297(20,M^++1) 296(100,M^+) 281(40) 253(15) 228(55)
213(60) 185(30)

Reaktionen mit Furan

E-1-Anisyl-1-(2-furyl)-1-propen (87a)

^{1}H-NMR (Abbildung 29): 1,70 (d,J=8Hz,3H,CH_3)
3,83 (s,3H,O-CH_3)
5,78 (d,J=3,4Hz,1H,Furyl,Pos.3)
6,29 (dd,J_1=3,4Hz,J_2=1,8Hz,1H,Furyl, Pos.4)
6,33 (q,J=8Hz,1H,Vinyl)
6,90 6,92 7,16 7,18 (AA'BB',4H,Aryl)
7,34 (d,J=1,8Hz,1H,Furyl,Pos.5)

MS: m/e = 215(15,M^++1) 214(100,M^+) 213(25) 199(5) 185(8)
183(10) 171(5)

Abbildung 29: ^{1}H-NMR-Spektrum von 87a (400 MHz, $CDCl_3$)

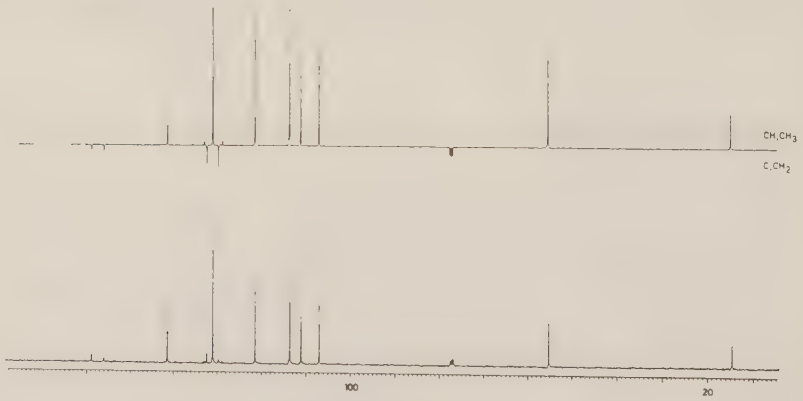
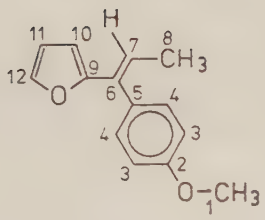


Abbildung 30 unten: ^{13}C-NMR-Spektrum von 87a (100 MHz, $CDCl_3$)
oben: J-mod-Spin-Echo-Spektrum ($C, CH_2\downarrow, CH, CH_3\uparrow$)

^{13}C-NMR (Abbildung 30):		
	14,54	C 8
	55,12	C 1
	106,85	C 10
	110,98	C 11



113,56	C 3
121,31	C 7
129,62	C 5
130,84	C 4
132,25	C 6
141,33	C 12
155,99	C 9
158,80	C 2

Z-1-Anisyl-1-(2-furyl)-1-propen (87b)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1,87 (d, J=7Hz, 3H, CH_3)
3,70 (s, 3H, CH_3)
5,63 (d, J=3,4Hz, 1H, Furyl, Pos.3)
6,16 (dd, J_1=3,4Hz, J_2=1,8Hz, 1H, Furyl, Pos.4)
6,26 (q, J=7Hz, 1H, Vinyl)
6,90 6,92 7,16 7,18 (AA'BB', 4H, Aryl)
7,30 (d, J=1,8Hz, 1H, Furyl, Pos.5)

1-Anisyl-1-(2-furyl)-2-methyl-1-propen (88)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1,67 (s, 3H, CH_3)
2,09 (s, 3H, CH_3)
3,71 (s, 3H, O-CH_3)
5,69 (d, J=3,5Hz, 1H, Furyl, Pos.3)
6,15 (dd, J_1=3,5Hz, J_2=2,0Hz, 1H, Furyl, Pos.4)
6,62 6,76 6,88 7,02 (AA'BB', 4H, Aryl)
7,20 (d, J=2Hz, 1H, Furyl, Pos.5)

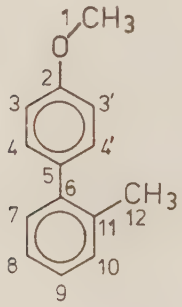
Reaktionen mit Ethylvinylether

4-Methoxy-2'-methyl-biphenyl (89)

^{1}H-NMR (Abbildung 20,90 MHz,$CDCl_3$):

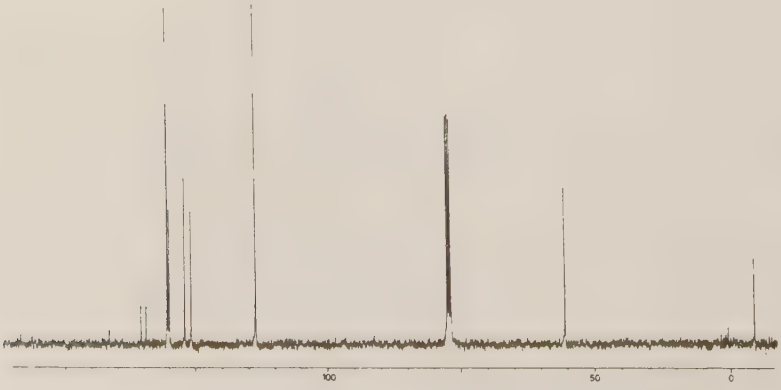
2,28 (s,3H,CH_3)
3,85 (s,3H,O-CH_3)
6,93 6,95 7,23 7,25 (AA'BB',4H,Anisyl)
7,20 7,21 7,22 7,23 (ABCD,4H,Tolyl)

^{13}C-NMR (Abbildung 31,100 MHz,$CDCl_3$):



20,5	C	12
55,3	C	1
113,5	C	3,3'
125,7	C	8
126,9	C	9
129,9	C	10
130,2	C	4,4',7
134,5	C	5
135,5	C	11
141,6	C	6
158,6	C	2

Abbildung 31: ^{13}C-NMR-Spektrum von 89 (100 MHz,$CDCl_3$)



MS: m/e = 199(16,M^++1) 198(100,M^+) 183(15) 167(10)

1-Anisyl-3.5-diethoxy-6-methyl-1-cyclohexen (90)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,05 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
1,24 (t,J=7Hz,3H,Ethoxy-CH_3)
1,28 (t,J=7Hz,3H,Ethoxy-CH_3)
1,5-2,1 (m,3H,6-Ring)
3,4-4,0 (m,6H,O-CH und O-CH_2)
3,8 (s,3H,O-CH_3)
5,9 (d,J=4Hz,1H,Vinyl)
6,7 6,9 7,2 7,4 (AA'BB',4H,Aryl)

MS: m/e = 291(3,M^++1) 290(13,M^+) 260(5) 244(65) 229(45)
199(25) 198(100)

12.1 Solvolyseprodukte von 1-Anisyl-1-(2-chlorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (91b)

8-Anisyl-7.7-dimethylbicyclo(4.2.0)oct-1(8)-en (26) und 1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (27) standen als Vergleichssubstanzen zur Verfügung und konnten so gaschromatographisch durch Mischspritzen identifiziert werden.

12.2 Solvolyseprodukte von 2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-cyclohexyltosylat (91)

2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexanol (93) wurde gaschromatographisch identifiziert. Die spektroskopischen Daten von 93 sind in Abschnitt 10.6 aufgeführt.

2-(1-Anisyl-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexyl-2.2.2-trifluorethylether (95)

MS: m/e = 343(6,M^++1) 342(30,M^+) 341(100) 243(15) 242(25)
199(80) 187(65) 161(75)

12.3 Solvolyse von 7-Anisyl-8-methyl-bicyclo(4.2.0)octan-7-ol (96)

In einem Gemisch aus 10 ml Eisessig und 0,5 ml Perchlorsäure (80%) werden 1,25g(5 mmol) Alkohol 96 gelöst.Dann wird das Reaktionsgemisch in einem verschlossenen Kölbchen auf 50°C erhitzt.Nach 0,5 h wird mit 50ml Wasser versetzt und die wässrige Phase mehrfach mit etwa 10ml Ether extrahiert.Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Produkte durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2/CH_2Cl_2) isoliert und spektroskopisch identifiziert.Die quantitative Produktzusammensetzung wird gaschromatographisch bestimmt.

Solvolyseprodukte:

E-2-(1-Anisyl-1-propenyl)-1-cyclohexylacetat (99a)

^{1}H-NMR (90 MHz,$CDCl_3$): 1,1-2,1 (m,9H,6-Ring)
1,57 (d,J=7Hz,3H,CH_3)
2,10 (s,3H,Acetyl-CH_3)
3,87 (s,3H,O-CH_3)
4,50 (m,1H,6-Ring,C_1)
5,57 (q,J=7Hz,Vinyl)
6,78 6,88 6,93 7,02(AA'BB',4H,Aryl)

MS: m/e = 289(6,M^++1) 288(25,M^+) 229(25) 228(100) 213(60)
199(40) 147(40)

Z-2-(1-Anisyl-1-propenyl)-1-cyclohexylacetat (99b)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,1-2,3 (m,9H,6-Ring)
1,90 (d,J=7Hz,CH_3)
2,07 (s,3H,Acetyl-CH_3)
3,85 (s,3H,O-CH_3)
4,55 (m,1H,6-Ring,C_1)
5,47 (q,J=7Hz,Vinyl)
6,72 6,82 6,98 7,08(AA'BB',4H,Aryl)

MS: wie E-Isomer 99a.

7-Anisyl-8-methyl-bicylo(4.2.0)oct-7-en (32) stand als Vergleichssubstanz zur Verfügung[63] und wurde gaschromatographisch identifiziert.

Literaturverzeichnis

1 R.Gompper,Angew.Chem. 81,348 (1969) .

2 R.B.Woodward u. R.Hoffmann,J.Am.Chem.Soc. 87,395,2046, 2511,4388 (1965) ; R.B.Woodward und R.Hoffmann,Angew. Chem. 81 ,797 (1969).

3 Definition : T.H.Lowry und K.S.Richardson, Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie , 1.Aufl. , Verlag Chemie,Weinheim 1980 .

4 J.K.Williams,D.W.Wiley und B.C. Mc Kusick,J.Am.Chem.Soc. 84 , 2210 (1962) .

5 J.D.Roberts und C.M.Sharts , Org.Reactions 12,1 (1962) P.D.Bartlett , Science , 159 ,833 (1968) .

6 R.B.Woodward und R.Hoffmann , Erhaltung der Orbitalsymmetrie , Verlag Chemie,Weinheim 1970 .

7 H.Yamazaki und R.F.Cvetanović,J.Am.Chem.Soc. 91,520(1969).

8 J.Saltiel und L.-S.Ng Lim, J.Am.Chem.Soc.91,5404 (1969).

9 J.March,Advanced Organic Chemistry,2.Aufl.,Mc Graw-Hill, Tokio 1977 .

10 T.L.Gilchrist und R.C.Storr,Organic Reactions and Orbital Symmetry,Cambridge University Press,1970 .

11 K.Kraft und G.Koltzenburg,Tedrahedron Lett.1967,4357,4732.

12 K.Ziegler,H.Sauer,L.Bruns,H.Froitzheim-Kühlhorn und J.Schneider,Liebigs Ann.Chem. 589,122 (1954) . A.Cope,C.F.Howell und A.Knowles ,J.Am.Chem.Soc. 84 , 3190 (1962) .

13 H.Staudinger ,Ketene , Enke Verlag, Stuttgart 1912 .

14 W.E.Harford und J.C.Sauer,Org.Reactions 3,108 (1946) . R.Huisgen , Angew.Chem. 80 , 329 (1968) .

15 J.Marchand - Brynaert und L.Ghosez, J.Am.Chem.Soc.94 , 2870 (1972) .

16 J.E.Baldwin und J.A.Kapecki , J.Am.Chem.Soc. 92,4868(1970).

17 M.C.Klötzel,Org.Reactions 4 ,1 (1948) und H.L.Holmes , Org.Reactions 4 , 60 (1948) .

18 W.L.Dilling , Chem Rev. 69 ,845 (1969) .

19 R.Huisgen und P.Otto , Tetrahedron Lett. 1968 ,4491 .

20 R.Montaigne und L.Ghosez,Angew.Chem. 80 ,194 (1968) .

21 G.Binsch,L.A.Feiler und R.Huisgen,Tetrahedron Lett. 1968 , 4497 .

22 H.A.J.Carless und E.K.C.Lee,J.Am.Chem.Soc. 92 ,4482(1972). J.Metcalfe,H.A.J.Carless und E.K.C.Lee,J.Am.Chem.Soc. 94 , 7235 (1972) .

23 W.T.Brady und R.Roe , J.Am.Chem.Soc. 92 , 4680 (1970) . W.T.Brady und R.Roe , J.Am.Chem.Soc. 93 , 1662 (1971) .

24 M.Rey,S.Roberts,A.Dieffenbacher und A.S.Dreiding, Helv. Chim.Acta 53 ,417 (1970) .

25 R.Huisgen und L.A.Feiler, Chem.Ber.102 ,3391 (1969) .

26 W.T.Brady und H.R.O'Neal,J.Org.Chem.32 ,612 (1967) . R.Huisgen,L.A.Feiler und P.Otto,Tetrahedron Lett.1968 , 4485

27 C.J.Collins , B.M.Benjamin und G.W.Kabalka ,J.Am.Chem. Soc. 100 ,2570 (1978) .

28 M.D.Schiavelli,T.C.Germroth und J.W.Stubbs ,J.Org.Chem. 41 , 681 (1976) .

29 H.G.Richey,J.C.Philips und L.E.Rennick, J.Am.Chem.Soc. 87 ,1382 (1965) .

30 C.U.Pittman und C.A.Olah , J.Am.Chem.Soc. 87 ,5632 (1965).

31 G.A.Olah,R.J.Spear,P.J.Westerman und J.-M. Denis, J.Am. Chem.Soc. 96 , 5855 (1974) .

32 H.Mayr,B.Seitz und I.K.Halberstadt-Kausch,J.Org.Chem. 46 ,1041 (1981) .

33 H.Mayr und I.K.Halberstadt,Angew.Chem. 92 , 840 (1980) .

H.Mayr und B.Grubmüller,Angew.Chem. 90 ,129 (1978) .

34 H.Mayr und E.Bäuml,Tedrahedron Lett. 1983 , 357 .

35 B.B.Snider,D.J.Rodini,R.S.E.Conn und S.Sealfon , J.Am. Chem.Soc. 101 ,5283 (1979) .

36 B.B.Snider,D.M.Roush,D.J.Rodini,D.Gonzales und D.Spindell , J.Org.Chem. 45 ,2773 (1980) .

37 H.M.R.Hoffmann,Angew.Chem. 81 , 597 (1969) .

38 K.Alder,H.v.Brachel,Liebigs Ann.Chem. 651,141 (1962) .

39 P.J.Stang,Z.Rappoport,M.Hanack und L.R.Subramanian, Vinyl Cations,Academic Press,New York 1979 .

40 C.A.Grob und G.Cseh,Helv.Chim.Acta 47 ,194 (1964) .
M.Hanack und J.Häffner,Tetrahedron Lett. 1964 ,2191 und Chem.Ber. 99 ,1077 (1966) .

41 R.W.Bott,C.Eaborn und D.R.M.Walton,J.Chem.Soc.1965,384 .
R.C.Fahey und D.J.Lee,J.Am.Chem.Soc. 89 ,2780 (1967) .
P.E.Peterson und R.J.Bopp,J.Am.Chem.Soc.89,1284(1967).
D.S.Noyce und M.D.Schiavelli,J.Am.Chem.Soc.90,1020(1968).

42 K.Griesbaum,W.Nägele und G.G.Wanless,J.Am.Chem.Soc. 87 , 3152 (1965) .
D.R.Taylor,Chem.Rev.67 , 317 (1967) .

43 R.Sustmann,J.E.Williams,M.J.S.Dewar,L.C.Allen und P.v.R.Schleyer,J.Am.Chem.Soc.91 , 5350 (1969) .
J.E.Williams,V.Buss,L.C.Allen,P.v.R.Schleyer,W.a.Lathan, W.J.Hehre und J.A.Pople,J.Am.Chem.Soc.92 , 2141 (1970) .
A.C.Hopkins,K.Yates und I.G.Csizmadia,J.Chem.Phys. 55 ,3835 (1971).
H.Kollmar und H.O.Smith,Theor.Chim.Acta 20 , 65 (1971) .
W.A.Lathan,W.J.Hehre und J.A.Pople,J.Am.Chem.Soc. 93 , 808 (1971) .
B.Zurawski,R.Ahlrichs und W.Kutzelnigg,Chem.Phys.Lett. 21,309 (1973) .
J.Weber,M.Yoshimine und A.D. Mc Lean,J.Chem.Phys. 64 , 4159 (1976) .

44 R.L.Schriner,R.C.Fuson und D.Y.Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds,4.Aufl.,Wiley, New York 1964 .

45 vgl. P.E.Peterson und J.E.Duddey , J.Am.Chem.Soc. 88 , 4990 (1966) .

46 R.Criegee und A.Moschel , Chem.Ber. 92 , 2181 (1959) .

47 K.Griesbaum,J.Am.Chem.Soc. 86 , 2301 (1964) .
K.Griesbaum,Angew.Chem. 76 ,782 (1964) .
K.Griesbaum, A.A.Oswald und D.N.Hall,J.Org.Chem. 29 , 2404 (1964) .

48 T.Herbertz, Chem. Ber. 92 , 541 (1959) .

49 T.L.Jacobs und R.N.Johnson,J.Am.Chem.Soc.82 ,6397 (1960).

50 M.S.Kharasch,J.G.Mc Nab und M.C.Mc Nab ,J.Am.Chem.Soc. 57 , 2463 (1935).

51 K.Griesbaum und M.El Abed,Chem.Ber.106 ,2001 (1973) .
K.Griesbaum,W.Seiter,H.Schneider,M.El Abed und Z.Rehmann, Liebigs Ann.Chem. 1979 ,1137 .
K.Griesbaum,H.Mach und R.Hittich,Chem.Ber.115,1911(1982).

52 K.Griesbaum und W.Seiter,J.Org.Chem. 41 , 937 (1976) .

53 K.Griesbaum,Angew Chem. 81 , 966 (1969) .

54 Y.Apeloig,P.v.R.Schleyer und J.A.Pople,J.Org.Chem. 42 , 3004 (1977) .

55 G.A.Olah und R.J.Spear, J.Am.Chem.Soc. 97 , 1845 (1975) .

56 G.A.Olah,J.S.Staral,R.J.Spear und G.Liang,J.Am.Chem. Soc. 97 , 5489 (1975) .

57 J.H.Lukas,F.Baardman und A.P.Kouvenhoven,Angew.Chem. 88 ,412 (1976) .

58 H.Hogeveen und D.M.Kok,Tedrahedron Lett.1980 , 659 .

59 J.H.Lukas,A.P.Kouvenhoven und F.Baardman,Angew.Chem. 87 , 740 (1975).

60 G.Hammen und M.Hanack ,Angew.Chem.91 , 649 (1979) .

61 G.Hammen , Dissertation , Tübingen 1980 .

62 I.Harder,Diplomarbeit,Tübingen 1980.

63 K.Bofinger,Diplomarbeit,Tübingen 1980.

64 M.Hanack,I.Harder und K.Bofinger,Tedrahedron Lett. 1981,553.

65 H.U.Wagner und R.Gompper,Tedrahedron Lett.1971,4061.

66 Y.Apeloig,persönliche Mitteilung.

67 M.Hanack,Acc.Chem.Res.3,209 (1970).
H.G.Richey,Carbonium Ions Vol.III,Hrsg.G.A.Olah und P.v.R.Schleyer,Wiley Interscience,New York 1972.

68 Z.Rappoport und A.Gal,J.Chem.Soc.Perkin Trans.II 1973,301.

69 C.A.Grob und R.Nussbaumer,Helv.Chim.Acta 54,2528 (1971).

70 Vgl.Z.Rappoport und Y.Apeloig,J.Am.Chem.Soc.96,6428 (1974).

71 W.Manchot und K.Oltrogge,Liebigs Ann.Chem.387,283(1912).

72 C.A.Grob und G.Cseh,Helv.Chim.Acta 47,194 (1964).

73 Gmelin,Handbuch der Anorganischen Chemie,8.Aufl., Silber,Verlag Chemie,Weinheim 1973.

74 T.Clerc und E.Pretsch,Kernresonanzspektroskopie,2.Aufl., S.83 ff,Akademische Verlagsgesellschaft,Frankfurt/Main, 1973.

75 H.Hüther und H.A.Brune,Org.Magn.Resonance 3,737 (1971).
H.A.Hill und J.D.Roberts,J.Am.Chem.Soc.89,2047 (1967).

76 R.Criegee,D.Seebach,R.E.Winter,B.Börretzen und H.A. Brune,Chem.Ber.98,2339 (1965).

77 vgl. 24),26) und R.Gompper,Angew.Chem.81,348 (1969).

78 J.D.Roberts und R.H.Mazur,J.Am.Chem.Soc.73,2509(1951).
H.Hart und P.A.Law,J.Am.Chem.Soc.84,2462(1962) und 86,1957 (1964).
H.Hart und J.M.Sandri,J.Am.Chem.Soc.81,320(1959).
J.Salaun und M.Hanack,J.org.Chem.40,1994(1975).
M.Hanack und H.J.Schneider,Angew.Chem.79,709 (1967).

G.A.Olah,P.W.Westerman und J.Nishimura,J.Am.Chem. Soc.96,3548 (1974).

79 R.W.Taft,R.H.Martin und F.W.Lampe,J.Am.Chem.Soc. 87,2490 (1965).

80 W.Kirmse,B.G.v.Bülow und H.Schepp,Liebigs Ann.Chem. 691,41 (1966).

81 Houben-Weyl,Methoden der Organischen Chemie,4.Aufl., Hrsg.E.Müller,Band IV/1b,Thieme Verlag,Stuttgart 1975,S.880.

82 R.C.Fahey und C.Schubert,J.Am.Chem.Soc.87,5172(1965).

83 Aldrich Library of NMR-Spectra,Hrsg.C.J.Pouchert und J.R.Campbell,Vol.IV,Aldrich Chemical Company Inc. (1974).

84 G.H.Posner,Org.Reactions 19,1 (1979).
M.S.Kharasch und P.O.Tawney,J.Am.Chem.Soc.63,2308, (1941)

85 J.-C.Richer und R.Arlotto,Can.J.Chem.53,3294 (1975).
W.S.Johnson und H.Posvic,J.Am.Chem.Soc.69,1361(1947).
R.E.Ireland und J.A.Marshall,J.Org.Chem.27,1620(1962).

86 vgl. 63),82),83) und Tabelle 6.

87 K.B.Wiberg und G.Szeimies,J.Am.Chem.Soc.92,571(1970). vgl.67).

88 Z.Majerski und P.v.R.Schleyer,J.Am.Chem.Soc.93,665, (1971).

89 vgl.Tabelle 1,Tabelle 2,Schema 8,Schema 9 und 60)-64).

90 C.H.De Puy,Acc.Chem.Res.1,33 (1968).
C.Trindle und O.Sinanoglu,J.Am.Chem.Soc.91,4054(1969).

91 R.G.Salomon und J.K.Kochi,J.Am.Chem.Soc.95,1898(1973); und J.Chem.Soc.Chem.Comm.1972,559.

92 I.Harder,Dissertation,Tübingen 1983.

93 F.R.Hartley,Chem.Rev.73,163 (1973) und dort zitierte Literatur.

94 D.N.Kevill,The Chemistry of Functional Groups,Hrsg. S.Patai und Z.Rappoport,John Wiley Interscience,New York 1982.

95 vgl.R.A.Sneen,Acc.Chem.Res.6,46 (1973).

96 J.W.Bruno,T.J.Marks und F.D.Lewis,J.Am.Chem.Soc. 104,5580 (1982).

97 D.A.Bak und W.T.Brady,J.Org.Chem.44,107 (1979). W.T.Brady und A.T.Patel,J.Org.Chem.38,4106 (1973).

98 persönliche Mitteilung G.Hammen.

99 vgl. 17),18),19),33),34),sowie Abschnitt 1.2 und 1.3 .

100 E.Bayer,Heterocyclen,Vorlesung Tübingen 1974.

101 M.C.Kloetzel,Org.Reactions 4,1 (1948). H.L.Holmes,Org.Reactions 4,60 (1948).

102 G.Weber,K.Menke und H.Hopf,Angew.Chem 91,517 (1979). T.Mitsudo,K.Kokuryo und Y.Takegami,J.Org.Chem.44, 4492 (1979).

103 T.Kitamura,S.Kobayashi,H.Taniguchi und Z.Rappoport, im Druck.

104 R.W.Holder,J.Chem.Educ. 53,81 (1976). W.T.Brady und O.H.Waters,J.Org.Chem. 32,3703 (1967). H.Ulrich,Organic Chemistry Vol.IX,Hrsg.A.T.Blomquist, Academic Press,New York 1967.

105 K.B.Wiberg,B.A.Hess und A.J.Ashe,Carbonium Ions III, Hrsg.G.A.Olah und P.v.R.Scleyer,Wiley Interscience, New York 1972.

106 R.Machinek und W.Lüttke,Synthesis 1975,255.

107 J.Kelder,J.A.J.Geenevasen und H.Cerfontain,Synthetic Communications 2,125 (1972). E.H.Axelrod,G.M.Milne und E.E.van Tamelen,J.Am.Chem. Soc.92,2139 (1970).

108 L.F.Tietze und T.Eicher,Reaktionen und Synthesen, 1.Aufl.S.43,Thieme Verlag,Stuttgart 1981.

109 R.Apel,Angew.Chem. 87,863 (1975). R.G.Weiss und E.J.Snyder,J.Org.Chem. 35,1627 (1970). R.D.Miller,M.Schneider und D.L.Dolce,J.Am.Chem.Soc. 95,8469 (1973).

110 Houben-Weyl,Methoden der Organischen Chemie,4.Aufl. Hrsg.E.Müller,Band IX,Thieme Verlag,Stuttgart 1967, S.663.

111 W.T.Brady und R.Roe,J.Am.Chem.Soc.93,1662 (1971).

112 E.C.Friedrich und M.A.Saleh,J.Am.Chem.Soc.95,2617(1973).

113 T.H.Lowry und K.Richardson,Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie,1.Aufl.,Verlag Chemie,Weinheim 1980.

114 G.F.P.Kernaghan und H.M.R.Hoffmann,J.Am.Chem.Soc.92, 6988(1970).
R.Maroni,G.Melloni und G.Modena,J.Chem.Soc.Chem.Comm. 857 (1972).
E.Weber,Dissertation,Tübingen 1979.
vgl.auch 69) und 103).

115 G.A.Olah,R.J.Spear,P.C.Hiberty und C.J.Hehre,J.Am. Chem.Soc.98,7470 (1976).

Lebenslauf

Klaus Rainer Bofinger,geboren am 26.September 1953 in Stuttgart.Sohn des Bäckermeisters Albert Bofinger und seiner Ehefrau Berta, geborene Sanzi .

1960-1964	Grundschule in Stuttgart
1964-1965	Leibnitz-Gymnasium Stuttgart
1965-1973	Schickhardt-Gymnasium Herrenberg
1973-1974	Wehrdienst
1974-1980	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
30.9.80	Diplom Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. M.Hanack mit dem Thema :"Cycloadditionen von solvolytisch erzeugten Vinylkationen"
1980-1983	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.M.Hanack
seit 1980	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Meine Akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer , Braun , Eckstein , Gauglitz , Gönnenwein , Häfelinger , Hagenmaier , Hanack , Hoffmann , Jung , Kemmler-Sack , Krug ,Kunze , Lindner , Lorenz , Meier , Oberhammer , Oelkrug , Pauschmann , Pausewang , Pommer , Rieker , Rüdorff , Rundel , Schurig , Seelig , Stegmann , Strähle , Suhr , Voelter , Zeil , Zeller .

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353